BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND **DORA STERN**

VIERZEHNTER BAND

ISOCYCLISCHE REIHE

OXO-AMINE, AMINO-CARBONSÄUREN
AMINO-SULFINSÄUREN, AMINO-SULFONSÄUREN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1931

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
GREGOR BRILLANT
GEORG COHN
BARUCH GEHL
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
KONRAD ILBERG
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
KARL OTT
OTTO SACHTLEBEN
MARIE STOJANOVÁ

Printed in Germany.

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IX. Amine.

(Schluß.)

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	**371**, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] **18**, 574
Am.	American Chemical Journal	**42**, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	**31**, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] **30**, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	**62**, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	**247**, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	**42**, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	**23**, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] **5**, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	**11**, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	**1909** II, 2216
Chem. N.	Chemical News	**100**, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	**32**, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	**33**, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	**149**, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von Lorenz Crell	
D.	Dinglers Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	**16**, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	**48**, 762
Frdl.	Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	**39** II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. Gildemeister, Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. Gildemeister. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. Gmelins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	Gmelin-Krauts Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. Friedheim † und Fr. Peters. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. Groth, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	**63**, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] **81**, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	**71**, 482
M.	Monatshefte für Chemie	**30**, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	**50**, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	**69**, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	**28**, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] **18** II, 667
Schultz, Tab.	G. Schultz, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	**95**, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	**65**, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	**22**, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	**53**, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	**15**, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	**47**, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	m-	= meta-
ac.	= alicyclisch	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
äther.	= ätherisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
alkoh.	= alkoholisch	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ang.	= angular	o-	= ortho-
Anm.	= Anmerkung	opt.-akt.	= optisch aktiv
ar.	= aromatisch	p-	= para-
asymm.	= asymmetrisch	prim.	= primär
Atm.	= Atmosphäre	%	= Prozent
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
Bd.	= Band	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	sek.	= sekundär
Darst.	= Darstellung	s. o.	= siehe oben
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Spl.	= Supplement
Einw.	= Einwirkung	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
inakt.	= inaktiv	symm.	= symmetrisch
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Syst. No.	= System-Nummer [1])
konz.	= konzentriert	Temp.	= Temperatur
korr.	= korrigiert	tert.	= tertiär
Kp	= Siedepunkt	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	V.	= Vorkommen
lin.	= linear	verd.	= verdünnt
lin.-ang.	= linear-angular	vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wässerig
		Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

IX. Amine.

(SCHLUSS.)

H. Oxo-amine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Amine sind.)

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Aminoderivat des Cyclopentanons C_5H_8O (Bd. VII, S. 5).

2.2.3.4.4.5.5 - Heptachlor - 3 - amino - cyclopentanon - (1) $C_5H_2ONCl_7$ = $\begin{array}{l} Cl_2C\text{——}CO \\ Cl_2C\cdot CCl(NH_2) \end{array}\!\!>\!CCl_2$ s. Bd. VII, S. 553.

2. Aminoderivat des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanons-(4) $C_9H_{16}O$ = $(CH_3)_3C_6H_7O$ s. Bd. VII, S. 29.

Oxim des 3-Benzylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexanons-(4), *α*-Cyclogeraniolen-nitrolbenzylamin $C_{16}H_{24}ON_2$ = $HO\cdot N:C\!<\!\begin{array}{l} C(CH_3)(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ CH_2\text{————————}CH_2 \end{array}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des *α*-Cyclogeraniolens (Bd. V, S. 79) und Benzylamin in warmem Alkohol (Wallach, Scheunert, *A.* **324**, 103; *C.* **1902** I, 1295). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 106°.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(2) [p-Menthanons-(2)]*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 34).

Oxim des 1-Benzylamino-p-menthanons-(2), 1-Benzylamino-tetrahydrocarvoxim, Carvomenthennitrolbenzylamin $C_{17}H_{26}ON_2$ = $\begin{array}{r} CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH \end{array}\!\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} CH_2\text{————}CH_2 \\ C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid eines rechtsdrehenden Carvomenthens (Bd. V, S. 85) und Benzylamin (Semmler, *B.* **40**, 2961). — F: 104°.

Oxim des 8-Chlor-1-anilino-p-menthanons-(2), 8-Chlor-1-anilino-tetrahydrocarvoxim, Hydrochlorlimonennitrolanilin $C_{16}H_{23}ON_2Cl$ = $\frac{CH_3}{C_6H_5 \cdot NH}>C<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}>CH \cdot CCl(CH_3)_2$. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen (α-Reihe und β-Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Für die β-Reihe ist der Drehungssinn der aktiven Formen nicht bekannt.

a) ***Hydrochlorlimonen-α-nitrolanilin*** $C_{16}H_{23}ON_2Cl$ = $(C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7:N \cdot OH$.

α) Rechtsdrehende Form, Hydrochlor-[d-limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Aus [d-Limonen]-α-nitrolanilin (S. 7) und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (WALLACH, *A.* **270**, 187). Aus dem Nitrosat des [d-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Anilin in warmem Benzol (W., *A.* **270**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°; stark rechtsdrehend (W., *A.* **270**, 194).

β) Linksdrehende Form, Hydrochlor-[l-limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Aus dem Nitrosat des [l-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Anilin in warmem Benzol (W., *A.* **270**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°. Stark linksdrehend.

γ) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten-α-nitrolanilin. *B.* Aus den optisch aktiven Komponenten in warmem Alkohol (W., *A.* **270**, 195; vgl. *A.* **245**, 262). — Alkoholhaltige, verwitternde Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b) ***Hydrochlorlimonen-β-nitrolanilin*** $C_{16}H_{23}ON_2Cl$ = $(C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7:N \cdot OH$.

α) Sterisch dem d-Limonen entsprechende Form, Hydrochlor-[d-limonen]-β-nitrolanilin. *B.* Aus [d-Limonen]-β-nitrolanilin (S. 8) und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (WALLACH, *A.* **270**, 187). — Prismen. F: 78°.

β) Sterisch dem l-Limonen entsprechende Form, Hydrochlor-[l-limonen]-β-nitrolanilin. *B.* Aus [l-Limonen]-β-nitrolanilin und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (W., *A.* **270**, 188). — F: 78°.

γ) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten-β-nitrolanilin. *B.* Durch Kombination der optisch aktiven Komponenten (W., *A.* **270**, 188). — F: 90°.

Oxim des 8-Chlor-1-benzylamino-p-menthanons-(2), 8-Chlor-1-benzylaminotetrahydrocarvoxim, Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin $C_{17}H_{25}ON_2Cl$ = $\frac{CH_3}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH}>C<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}>CH \cdot CCl(CH_3)_2$. Ist in zwei enantiostereoisomeren aktiven Formen und der zugehörigen inaktiven Form bekannt.

a) Rechtsdrehende Form, Hydrochlor-[d-limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Neben der inaktiven Form aus dem Nitrosat des [d-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Benzylamin in warmem Alkohol (WALLACH, *A.* **270**, 192). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol. $[\alpha]_D^{18,5}$: +149,6° (in Chloroform, p = 2,403). — Salzsaures Salz. Nädelchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

b) Linksdrehende Form, Hydrochlor-[l-limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Neben der inakt. Form aus dem Nitrosat des [l-Limonen]-monohydrochlorids und Benzylamin in warmem Alkohol (W., *A.* **270**, 192). — $[\alpha]_D^{18,5}$: —147,4° (in Chloroform; p = 2,431).

c) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten-nitrolbenzylamin. *B.* Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten in warmem Alkohol (W., *A.* **270**, 193). S. a. bei den aktiven Formen. — Nadeln. F: 150°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

2. ***Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(3) [p-Menthanons-(3)]*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 38).

2-Amino-p-menthanon-(3), 2-Amino-menthon $C_{10}H_{19}ON$ = $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \text{——} CH_2}{CH(NH_2) \cdot CO}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. Genetisch mit l-Menthon (Bd. VII, S. 38) verknüpft. — *B.* Durch Reduktion des 2-Isonitroso-p-menthanons-(3) (Bd. VII, S. 567) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure (ODDO, *G.* **27** II, 110). — $C_{10}H_{19}ON + HCl$. Prismen (aus verdunstendem absolutem Alkohol). F: 181—183°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2\,C_{10}H_{19}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus verdunstendem Alkohol). F: 175—180° (Zers.).

4-Amino-p-menthanon-(3), 4-Amino-menthon $C_{10}H_{19}ON$ = $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CO}>C(NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Genetisch mit l-Menthon (Bd. VII, S. 38) verknüpft. — *B.* Durch Reduktion des analogen 4-Nitro-menthons (Bd. VII, S. 45) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, ISHEWSKI, *B.* **31**, 1479). — Farblose, leicht bewegliche Flüssig-

keit. Kp_{15}: ca. 125°. Kp_{760}: 235—237° (unter sehr geringer Zers.). D_0^0: 0,975. D_0^{20}: 0,9606. Löslich in ca. 8,5 Tln. Wasser. n_D^{20}: 1,47397. — $C_{10}H_{19}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 245—247° (Zers.).

Oxim $C_{10}H_{20}ON_2 = H_2N\cdot C_{10}H_{17}:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-menthon mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (K., I., *B.* **31**, 1480). — Sehr schwer bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 182—185°. — $C_{10}H_{20}ON_2 + HCl$. Rhombenförmige Krystalle. F: 110°.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_4 = H_2N\cdot C_{10}H_{17}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Farblose Krystalle. F: 80° (K., I., *B.* **31**, 1480).

Oxim des 4-Benzylamino-p-menthanons-(3), 4-Benzylamino-menthon-oxim, Menthennitrolbenzylamin $C_{17}H_{26}ON_2 =$ $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2\cdot C(:N\cdot OH)}>C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus aktivem oder inaktivem Menthennitrosochlorid, dargestellt aus schwach rechtsdrehendem oder inaktivem Menthen (Bd. V, S. 89), und Benzylamin in Alkohol (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* **18**, 769). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105,5°. Optisch inaktiv.

4-Benzamino-p-menthanon-(3), 4-Benzamino-menthon $C_{17}H_{23}O_2N =$ $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-menthon entstehen zwei isomere Benzoylderivate, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther trennt (KONOWALOW, Ж. **36**, 244; *C.* **1904** I, 1517).

Hochschmelzende Form. F: 145—146°. Schwerer löslich in Petroläther als die niedrigschmelzende Form. $[\alpha]_D$: —30,48° (in Benzol).

Niedrigschmelzende Form. F: 85—86°. Leichter löslich in Petroläther als die hochschmelzende Form. $[\alpha]_D$: +116,26° (in Benzol).

4-Benzolsulfamino-p-menthanon-(3), 4-Benzolsulfamino-menthon $C_{16}H_{23}O_3NS =$ $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>C(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-menthon (S. 2) und Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, Ж. **31**, 653; *C.* **1899** II, 868). — F: 82—85°. Löslich in Alkalien.

8-Amino-p-menthanon-(3), 8-Amino-menthon, Pulegonamin $C_{10}H_{19}ON =$ $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. HARRIES, ROEDER, *B.* **31**, 1810; **32**, 3366. — *B.* Man erwärmt 1 Tl. Pulegonhydroxylamin (Syst. No. 1938) mit 2 Tln. konz. Jodwasserstoffsäure bis zum Eintritt der Reaktion und läßt dann stehen (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 13). — Aminartig riechendes, bitter schmeckendes Öl. Kp_{10}: 99—100°; D^{20}: 0,962; n_D: 1,4757; α_D: +18° 45′ (l = 10 cm) (SEMMLER, *B.* **37**, 2288). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B., P.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (B., P.). Liefert mit Natrium und Alkohol 8-Amino-p-menthanol-(3) (Bd. XIII, S. 350) (S.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Pulegon und Ammoniak (B., P.). — Salzsaures Salz. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 117°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Ligroin, schwer in Äther (B., P.).

8-Methylamino-p-menthanon-(3), 8-Methylamino-menthon, N-Methyl-pulegonamin $C_{11}H_{21}ON = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Pulegonamin und CH_3J (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 16). — Öl. — $2\,C_{11}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

8-Benzamino-p-menthanon-(3), 8-Benzamino-menthon, N-Benzoyl-pulegonamin $C_{17}H_{23}O_2N = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pulegonamin und Benzoylchlorid in Äther (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 15). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100,5—101°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

8-[ω-Phenyl-thioureido]-p-menthanon-(3), 8-[ω-Phenyl-thioureido]-menthon, Phenylthioharnstoff aus Pulegonamin $C_{17}H_{24}ON_2S =$ $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pulegonamin und Phenylsenföl (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* **262**, 15). — Blättchen (aus Benzol). F: 198°.

3. ***Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung*** $C_{10}H_{18}O$. Struktur des Kohlenstoffskeletts: $C—C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C—C}{C—C}>C—C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}$.

x.x-Dichlor-p-menthen-(x)-nitrolanilin $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_{15}Cl_2:N\cdot OH$ s. bei x.x-Dichlor-p-menthen-(x), Bd. V, S. 91.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Aminoderivate von Cyclopentenonen C_5H_6O (vgl. Bd. VII, S. 49).

2-Anilino-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_{11}H_{11}ON = \begin{matrix} OC\cdot C(NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH$ ist desmotrop mit dem Monoanil des Cyclopentandions-(1.2), Bd. XII, S. 205.

1.2-Dianilino-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} OC\cdot C(NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Anilino-cyclopentandion-(1.2)-anil-(2), Syst. No. 1874.

2.4.4.5.5-Pentachlor-1-amino-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_5H_2ONCl_5 = \begin{matrix} OC\cdot CCl \\ Cl_2C\cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$ oder **2.3.3.5.5-Pentachlor-1-amino-cyclopenten-(1)-on-(4)** $C_5H_2ONCl_5 = \begin{matrix} Cl_2C\cdot CCl \\ OC\cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit dem 1-Imid des 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3), Bd. VII, S. 553.

2.4.4.5.5-Pentachlor-1-anilino-cyclopenten-(1)-on-(3) $C_{11}H_6ONCl_5 = \begin{matrix} OC\cdot CCl \\ Cl_2C\cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder **2.3.3.5.5-Pentachlor-1-anilino-cyclopenten-(1)-on-(4)** $C_{11}H_6ONCl_5 = \begin{matrix} Cl_2C\cdot CCl \\ OC\cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit dem 1-Anil des 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3), Bd. XII, S. 205.

2. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclopenten-(x)-ons-(2) $C_6H_8O = CH_3\cdot C_5H_5O$ (Bd. VII, S. 53).

Tetrachlor-anilino-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) $C_{12}H_9ONCl_4 = (C_6H_5\cdot NH)(CH_3)C_5Cl_4O$ s. Verbindung $C_{12}H_9ONCl_4$, Bd. XII, S. 133.

3. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) $C_7H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_7O$ (Bd. VII, S. 56).

3-[3-Amino-anilino]-1-methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{13}H_{16}ON_2 = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2 \\ CO\text{————}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Methyldihydroresorcin-mono-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_8H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)* $C_8H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_6O$ (Bd. VII, S. 58).

3-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_8H_{13}ON = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH_2)\cdot CH_2 \\ CO\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-monoimid, Bd. VII, S. 560.

3-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-imid $C_8H_{14}N_2 = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH_2)\cdot CH_2 \\ C(:NH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-diimid, Bd. VII, S. 561.

3-Äthylamino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{10}H_{17}ON = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \\ CO\text{————}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-äthylimid, Bd. VII, S. 561.

3-Äthylamino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-äthylimid $C_{12}H_{22}N_2 = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-äthylimid, Bd. VII, S. 561.

3 - Anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{14}H_{17}ON = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ CO\text{————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 205.

3 - Anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - anil $C_{20}H_{22}N_2 = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-dianil, Bd. XII, S. 205.

3 - o - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{15}H_{19}ON = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ CO\text{————————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-o-tolylimid, Bd. XII, S. 789.

3 - p - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{15}H_{19}ON = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ CO\text{————————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid, Bd. XII, S. 912.

3 - p - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - p - tolylimid $C_{22}H_{26}N_2 = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid, Bd. XII, S. 912.

3 - α - Naphthylamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{18}H_{19}ON = HC{<}\substack{C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH_2 \\ CO\text{——————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-α-naphthylimid, Bd. XII, S. 1228.

3 - Acetamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{10}H_{15}O_2N = HC{<}\substack{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ CO\text{———————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-acetimid, Bd. VII, S. 561.

3 - Acetylanilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{16}H_{19}O_2N = HC{<}\substack{C[N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH_2 \\ CO\text{————————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Dimethyldihydroresorcin-monoanils (Bd. XII, S. 205) mit Essigsäureanhydrid (GITTEL, *C.* **1906** I, 34; HAAS, *Soc.* **89**, 203). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). Sintert bei 57°, F: 62° (G.); F: 65,5° bis 66,5° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (H.). — Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$ (G.; H.). Liefert ein Semicarbazon (H.).

3 - Acetylanilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - anil $C_{22}H_{24}ON_2 = HC{<}\substack{C[N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot C_6H_5)\text{————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin dianil (Bd. XII, S. 205) mit Essigsäureanhydrid (HAAS, *Soc.* **89**, 204). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

3-Acetylanilino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_{17}H_{22}O_2N_4 = HC{<}\substack{C[N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Stehenlassen des 3-Acetylanilino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) mit essigsaurem Semicarbazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (HAAS, *Soc.* **89**, 203). — Platten (aus Alkohol). F: 210,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Aceton oder Essigester.

3 - [Acetyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{17}H_{21}O_2N = HC{<}\substack{C[N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH_2 \\ CO\text{——————————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid (Bd. XII, S. 912) mit Essigsäureanhydrid (HAAS, *Soc.* **89**, 197). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 95—97°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther. — Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. Liefert ein Semicarbazon.

3 - [Acetyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - semicarbazon $C_{18}H_{24}O_2N_4 = HC{<}\substack{C[N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH_2 \\ C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\text{————}CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Stehenlassen des 3-[Acetyl-p-toluidino]-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) (s. o.) mit essigsaurem Semicarbazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (HAAS, *Soc.* **89**, 197). — Platten (aus Alkohol). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 216° und 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aceton.

3 - [Benzoyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - p - tolylimid $C_{29}H_{30}ON_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CH_2}{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid (Bd. XII, S. 912) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (HAAS, *Soc.* **89**, 199). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—149° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

3 - [3 - Amino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{14}H_{18}ON_2 = CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

N.N'-m-Phenylen-bis-[3-amino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)] $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4\left[NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH\text{———}CO}>CH_2\right]_2$ ist desmotrop mit N.N'-m-Phenylen-bis-[dimethyldihydroresorcin-monoimid], Bd. XIII, S. 44.

3 - [3 - Acetamino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{16}H_{20}O_2N_2 = CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[3-acetamino-anil], Bd. XIII, S. 45.

3 - [3 - Amino-anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - [3 - amino - anil] $C_{20}H_{24}N_4 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2}{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

3 - [4 - Amino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{14}H_{18}ON_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[4-amino-anil], Bd. XIII, S. 88.

4 - Brom - 3 - anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) $C_{14}H_{16}ONBr = BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Bromdimethyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 206.

2. ***Aminoderivat des 4-Methyl-1-methylen-cyclohexanons-(2)*** $C_8H_{12}O = (CH_3)(CH_2:)C_6H_7O$.

4 - Methyl - 1 - anilinomethylen - cyclohexanon - (2) $C_{14}H_{17}ON = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Methyl-1-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2), Bd. XII, S. 206.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des 1 - Methyl - 3 - methoäthenyl - cyclohexanons - (2) [m-Menthen-(8(9))-ons-(2)]*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8O$.

Oxim des 1-Benzylamino-m-menthen-(8(9))-ons-(2), Silvestrennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)}{CH_2\text{———}CH_2}>CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des d-Silvestrens (Bd. V, S. 125) und Benzylamin in warmem Alkohol (WALLACH, *A.* **252**, 135). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 305; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 443). F: 71—72° (W.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +185,6° (in Chloroform, p = 1,908) (W., CONRADY, *A.* **252**, 150). — $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser) (W.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +79,2° (in verd. Alkohol, p = 1,571) (W., C.).

2. ***Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3)-ons-(2) [p-Menthen-(3)-ons-(2)]*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6O$ (Bd. VII, S. 78).

Oxim des 1-Amino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Amino-carvenon-oxim, Terpinennitrolamin $C_{10}H_{18}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H_2N}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen einer heißen Lösung von 5 g Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127) in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm wäßr. Ammoniak (D: 0,91) (WALLACH, *A.* **241**, 321). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—118°. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser und in Natronlauge. — $C_{10}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Oxim des 1-Methylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Methylamino-carvenon-oxim, Terpinennitrolmethylamin $C_{11}H_{20}ON_2 = \frac{CH_3}{CH_3\cdot NH}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit in warmem Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Methylamin in konzentrierter wäßriger Lösung (WALLACH, *A.* **241**, 319). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 470; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 668). F: 141°. — $C_{11}H_{20}ON_2 + HCl$. Krystallinisch.

Oxim des 1-Dimethylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Dimethylamino-carvenon-oxim, Terpinennitroldimethylamin $C_{12}H_{22}ON_2 = \frac{CH_3}{(CH_3)_2N}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Dimethylamin (WALLACH, *A.* **241**, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

Oxim des 1-Äthylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Äthylamino-carvenon-oxim, Terpinennitroläthylamin $C_{12}H_{22}ON_2 = \frac{CH_3}{C_2H_5\cdot NH}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Äthylamin (WALLACH, *A.* **241**, 317). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 471; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 668). F: 130—131°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Chloroform und in kochendem Alkohol. — Liefert ein Nitrosoderivat [Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132° bis 133°]. — $C_{12}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxim des 1-Diäthylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Diäthylamino-carvenon-oxim, Terpinennitroldiäthylamin $C_{14}H_{26}ON_2 = \frac{CH_3}{(C_2H_5)_2N}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Diäthylamin (WALLACH, *A.* **241**, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°.

Oxim des 1-Isoamylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Isoamylamino-carvenon-oxim, Terpinennitrolisoamylamin $C_{15}H_{28}ON_2 = \frac{CH_3}{C_5H_{11}\cdot NH}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Isoamylamin (WALLACH, *A.* **241**, 320). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (KRANTZ, *Z. Kr.* **14**, 473; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 669). F: 118—119°. — $C_{15}H_{28}ON_2 + HCl$. Krystallinisch.

Oxim des 1-Benzylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Benzylamino-carvenon-oxim, Terpinennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2 = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g Terpinennitrosit mit 5,5 g Benzylamin und 10 g Alkohol (WALLACH, *A.* **252**, 134). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

3. ***Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanons-(2) [p-Menthen-(8(9))-ons-(2)]*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 83).

Oxim des 1-Anilino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Anilino-dihydrocarvoxim, Limonennitrolanilin $C_{16}H_{22}ON_2 = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot NH}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}\frac{CH_2}{CH_3}$. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diasteroisomere Reihen (α-Reihe und β-Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Vgl. hierzu auch WALLACH, *B.* **24**, 1562.

a) ***Limonen-α-nitrolanilin*** $C_{16}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot NH)(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7:N\cdot OH$.

α) Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Wird neben geringeren Mengen von (linksdrehendem) [d-Limonen]-β-nitrolanilin (S. 8) durch Erwärmen von 20 g [d-Limonen]-α-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) mit 20 ccm Anilin und 30 ccm Alkohol erhalten; man trennt die Isomeren mittels konz. Salzsäure, worin das salzsaure Salz der α-Form sehr wenig löslich, das Salz der β-Form leicht löslich ist; aus den salzsauren Salzen erhält man die Basen durch Einw. von Ammoniak (W., *A.* **270**, 181; vgl. *A.* **252**, 118). Aus [d-Limonen]-β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 136) erhält man mit Anilin in Alkohol ebenfalls als Hauptprodukt [d-Limonen]-α-nitrolanilin, als Nebenprodukt [d-Limonen]-β-nitrolanilin (W., *A.* **270**, 181; vgl. *A.* **252**, 113). — Harte Krystalle (aus verd. Methylalkohol), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (BEYER, *Z. Kr.* **18**, 302; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 222). F: 112—113° (W., *A.* **252**, 120). Löslich in $2^1/_2$ Tln. kaltem Methylalkohol (W., *A.* **270**, 182). $[\alpha]_D^{19,2}$: +102,25° (in Chloroform, p = 7,071) (W., *A.* **270**, 182). Löslich in Eisessig, aus der Lösung fällt Wasser die Base wieder aus (W., *A.* **270**, 186). — Spaltet beim Erhitzen Anilin ab (W., *A.* **270**, 186). Gibt mit konzentrierter wäßriger Salzsäure das salzsaure Salz (W., *A.* **270**, 181), mit methyl-

alkoholischem Chlorwasserstoff Hydrochlor-[d-limonen]-α-nitrolanilin (S. 2) (W., *A.* **270**, 187). — Salzsaures Salz $C_{16}H_{22}ON_2 + HCl$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol; schwach rechtsdrehend (W., *A.* **252**, 121).

β) Linksdrehende Form, [l-Limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form aus den Nitrosochloriden des l-Limonens (Bd. V, S. 137) (W., *A.* **252**, 113, 120). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Monoklin (Beyer, *Z. Kr.* **18**, 302; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 222). F: 112—113° (W., *A.* **252**, 120). $[\alpha]_D^{19,4}$: —102,62° (in Chloroform, p = 7,344) (W., *A.* **270**, 183).

γ) Inaktive Form, Dipenten-α-nitrolanilin. *B.* Aus den optisch aktiven Komponenten in Alkohol (W., *A.* **252**, 126). — F: 125—126°.

b) ***Limonen-β-nitrolanilin*** $C_{16}H_{22}ON_2 = (C_6H_5\cdot NH)(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7:N\cdot OH$.

α) Linksdrehende Form, [d-Limonen]-β-nitrolanilin. *B.* s. o. bei [d-Limonen]-α-nitrolanilin. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (W., *A.* **252**, 121). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leicht in Chloroform und heißem Benzol; löslich in 4 Tln. heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{19,4}$: —89,39° (in Chloroform, p = 5,133) (W., *A.* **270**, 184). Ist stärker basisch als [d-Limonen]-α-nitrolanilin und bleibt beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser als Acetat in Lösung (W., *A.* **270**, 186). — Beim Erhitzen wird unter Auftreten von Isonitrilgeruch Anilin abgespalten (W., *A.* **270**, 187). Mit konzentrierter wäßriger Salzsäure entsteht das salzsaure Salz (W., *A.* **270**, 181), mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff Hydrochlor-[d-limonen]-β-nitrolanilin (S. 2) (W., *A.* **270**, 187).

β) Rechtsdrehende Form, [l-Limonen]-β-nitrolanilin. *B.* Analog [d-Limonen]-β-nitrolanilin. — F: 153° (W., *B.* **24**, 1562). $[\alpha]_D^{19,4}$: +87,17° (in Chloroform, p = 6,117) (W., *A.* **270**, 185).

γ) Inaktive Form, Dipenten-β-nitrolanilin. *B.* Aus den optisch aktiven Komponenten in Alkohol (W., *A.* **252**, 126). — Verfilzte Kryställchen. F: 149°.

Oxim des 1-Benzylamino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Benzylamino-dihydrocarvoxim, Limonennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2$ =

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH \atop CH_3$ >C< CH_2———$CH_2 \atop C(:N\cdot OH)\cdot CH_2$ >CH·C< $CH_2 \atop CH_3$. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen (α-Reihe und β-Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Die unter a bis c aufgeführten Verbindungen bilden die α-Reihe; die Verbindungen der leichter löslichen β-Reihe sind nicht rein erhalten (Wallach, *A.* **252**, 122).

a) Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Durch Erwärmen von 10 g [d-Limonen]-α-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) mit 12 g Benzylamin in 40 ccm Alkohol (W., *A.* **252**, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (W.). $[\alpha]_D^{9,5}$: +163,8° (in Chloroform, p = 7,027) (W., Conrady, *A.* **252**, 147). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol und zeigen umgekehrten Drehungssinn wie die freie Base (W.). — $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{10}$: —82,26° (in verd. Alkohol, p = 3,975) (W., C.). — Nitrat. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (W.). $[\alpha]_D^{11}$: —81,5° (in verd. Alkohol, p = 1,034) (W., C.). — d-Tartrat. $[\alpha]_D^{12,5}$: —49,93° (in verd. Alkohol, p = 1,133) (W., C.). — l-Tartrat. $[\alpha]_D^{10,5}$: —69,9° (in verd. Alkohol, p = 0,968) (W., C.).

b) Linksdrehende Form, [l-Limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Aus [l-Limonen]-α-nitrosochlorid und Benzylamin in Alkohol (W., *A.* **252**, 121). — F: 93° (W.). $[\alpha]_D^{9,5}$: —163,6° (in Chloroform, p = 6,829). — $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$ (W.). $[\alpha]_D^{10,5}$: +83,06° (in verd. Alkohol, p = 3,274) (W., C.). — Nitrat. $[\alpha]_D^{11,5}$: +81,0° (in verd. Alkohol, p = 1,019) (W., C.). — d-Tartrat. $[\alpha]_D^{10}$: +69,6° (in verd. Alkohol, p = 1,378). — l-Tartrat. $[\alpha]_D^{11}$: +51,0° (in verd. Alkohol, p = 1,119) (W., C.).

c) Inaktive Form, Dipenten-nitrolbenzylamin. *B.* Durch Kombination der optisch aktiven Formen (W., *A.* **252**, 126). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (Beyer, *Z. Kr.* **18**, 304; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 442). F: 109—110° (W.).

Oxim des 1-Phenylnitrosamino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Phenylnitrosaminodihydrocarvoxim, N-Nitroso-limonennitrolanilin $C_{16}H_{21}O_2N_3$ =

$C_6H_5\cdot N(NO) \atop CH_3$ >C< CH_2———$CH_2 \atop C(:N\cdot OH)\cdot CH_2$ >CH·C< $CH_2 \atop CH_3$. Zahl und Art der stereoisomeren Formen entsprechen denjenigen von Limonen-nitrolanilin (S. 7 und 8).

a) ***N-Nitroso-limonen-α-nitrolanilin*** $C_{16}H_{21}O_2N_3 = [C_6H_5\cdot N(NO)](CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7:N\cdot OH$.

α) Rechtsdrehende Form, N-Nitroso-[d-limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Aus [d-Limonen]-α-nitrolanilin in Eisessig mit wäßr. $NaNO_2$ (Wallach, *A.* **270**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in etwa 10 Tln. Äther oder Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig. $[\alpha]_D^{19,8}$: +46,2° (in Chloroform, p = 4,208).

β) Linksdrehende Form, N-Nitroso-[l-limonen]-α-nitrolanilin. *B.* Aus [l-Limonen]-α-nitrolanilin in Eisessig mit wäßr. $NaNO_2$ (W., *A.* **270**, 183). — F: 142° (Zers.). $[\alpha]_D^{19,8}$: —47,82° (in Chloroform, p = 4,291).

γ) Inaktive Form, N-Nitroso-dipenten-α-nitrolanilin. *B.* Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten (W., *A.* **270**, 184). — Krystalle. F: 147° (Zers.). Schwerer löslich als die aktiven Formen.

b) ***N-Nitroso-limonen-β-nitrolanilin*** $C_{16}H_{21}O_2N_3 = [C_6H_5 \cdot N(NO)](CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7{:}N \cdot OH$.

α) Sterisch dem d-Limonen entsprechende Form, N-Nitroso-[d-limonen]-β-nitrolanilin. *B.* Man reibt [d-Limonen]-β-nitrolanilin mit etwas konz. Salzsäure an, bringt das entstandene Salz durch Zusatz von viel Wasser in Lösung, fügt Eis zu und versetzt mit $NaNO_2$ in verdünnter wäßriger Lösung (Wallach, *A.* **270**, 185). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 136° (Zers.).

β) Sterisch dem l-Limonen entsprechende Form, N-Nitroso-[l-limonen]-β-nitrolanilin. *B.* Aus [l-Limonen]-β-nitrolanilin analog dem Enantiostereoisomeren (W., *A.* **270**, 185). — F: 136° (Zers.).

γ) Inaktive Form, N-Nitroso-dipenten-β-nitrolanilin. *B.* Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten (W., *A.* **270**, 185). — F: 129°. Sehr leicht löslich, krystallisiert weniger gut als die aktiven Formen.

4. ***Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung*** $C_{10}H_{16}O$. Struktur des Kohlenstoffskeletts: $C{-}C{<}\begin{matrix}C{-}C\\C{-}C\end{matrix}{>}C{-}C{<}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$.

Origanennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{15}{:}N \cdot OH$. *B.* Aus Origanen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 140), in Alkohol gelöst, und Benzylamin (Pickles, *Soc.* **93**, 869). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 104—105°.

5. ***Aminoderivat des 1.1.5-Trimethyl-2-methylen-cyclohexanons-(3)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3(CH_2{:})C_6H_5O$.

1.1.5-Trimethyl-2-anilinomethylen-cyclohexanon-(3), Anilinomethylen-dihydroisophoron $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH{:}C{<}\begin{matrix}C(CH_3)_2 \cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.1.5-Trimethyl-2-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(3), Bd. XII, S. 206.

6. ***Aminoderivate des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Pinocamphons)*** $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 95).

Oxim des 2-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Amino-pinocamphon-oxim, Pinennitrolamin $C_{10}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

```
HO·N:C · C(CH3)(NH2)· CH
     |                  |
     |     CH2 ---------|
     |      |           |
  H2C—CH -------------- C(CH3)2
```

B. Aus 20 g Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153), suspendiert in 100 ccm absol. Alkohol, mit 25 ccm konz. Ammoniak bei 45° (Leach, *Soc.* **91**, 3). — Nadeln (aus Petroläther), Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O (aus Alkohol). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 137°; die wasserhaltige Verbindung erweicht bei 117° und schmilzt bei 123—125°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, mäßig löslich in warmem Benzol, Aceton und Petroläther, sehr wenig in Äther. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in verd. Ätzalkalien. Reduziert Fehlingsche Lösung. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure Pinocamphon (Bd. VII, S. 95). — $C_{10}H_{18}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 235–240°. — Oxalat. $2\,C_{10}H_{18}ON_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 235°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2\,C_{10}H_{18}ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Dunkelorange Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185°, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pinennitrolpropylamin $C_{13}H_{24}ON_2 = HO \cdot N{:}C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pinennitrosochlorid und Propylamin beim Erwärmen in alkoh. Lösung (Wallach, Frühstück, *A.* **268**, 217). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°.

Pinennitrol-[β.γ-dibrom-propylamin] $C_{13}H_{22}ON_2Br_2 = HO \cdot N{:}C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht, wenn man Pinennitrolallylamin in Eisessig löst und unter Kühlung Brom bis zur beginnenden Rotfärbung hinzufügt (W., F., *A.* **268**, 219). — $C_{13}H_{22}ON_2Br_2 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°.

Pinennitrolisoamylamin $C_{15}H_{28}ON_2 = HO \cdot N{:}C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Pinennitrosochlorid und Isoamylamin in warmem Alkohol (W., F., *A.* **268**, 217). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 105—106°.

Pinennitrolallylamin $C_{13}H_{22}ON_2 = HO\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Pinennitrosochlorid und Allylamin in warmem Alkohol (W., F., *A.* **268**, 217). — Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus 90%igem Alkohol). F: 94°. — $C_{13}H_{22}ON_2 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

Pinennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2 = HO\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinennitrosochlorid und Benzylamin in Alkohol (WALLACH, *A.* **252**, 130). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Rhombisch bisphenoidisch (HINTZE, *A.* **252**, 131; BEYER, *Z. Kr.* **18**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 443). F: 122—123° (W.). — $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser) (W.).

N-Benzal-pinennitrolamin $C_{17}H_{22}ON_2 = HO\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinennitrolamin in absol. Alkohol mit Benzaldehyd unter Erwärmung (LEACH, *Soc.* **91**, 7). — Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol oder Äther, schwer in kaltem Petroläther.

N-Salicylal-pinennitrolamin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = HO\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Pinennitrolamin in Alkohol mit Salicylaldehyd (LEACH, *Soc.* **91**, 7). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig, löslich in heißem Petroläther.

N-Acetyl-pinennitrolamin $C_{12}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Pinennitrolamins mit Essigsäureanhydrid (LEACH, *Soc.* **91**, 6). — Prismen (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol, Äther, sehr wenig in Petroläther; löslich in Alkali und verdünnten Säuren.

O.N-Dibenzoyl-pinennitrolamin $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinennitrolamin durch Benzoylierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (LEACH, *Soc.* **91**, 6). — Prismen (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

O.N-Dianilinoformyl-pinennitrolamin $C_{24}H_{28}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pinennitrolamin in heißem Benzol mit Phenylisocyanat (LEACH, *Soc.* **91**, 6). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in heißem Benzol.

7. *Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) (Camphers)* $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 101).

α-Amino-campher und seine Derivate.

3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Amino-campher, α-Amino-campher, [Campheryl-(3)]-amin[1]) $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Nitro-campher (Bd. VII, S. 128), gelöst in starker Kalilauge, mit Natriumamalgam (SCHIFF, *B.* **13**, 1404). Aus α.β-Dibrom-α'-nitro-campher (Bd. VII, S. 133) durch Kochen mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* **4**, 567). Aus α-Triazocampher (Bd. VII, S. 133) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 831). Aus gewöhnlichem α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) mit Zinkstaub und Essigsäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 90) oder mit Zinkstaub und wäßr. Natronlauge (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1539). Aus farblosem α-Isonitrosocampher-methyläther (Bd. VII, S. 586) mit Eisessig und Zinkstaub (FORSTER, *Soc.* **85**, 895). Aus Campherchinonmonoazin (Bd. VII, S. 590) in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (ODDO, *G.* **27** II, 120). — *Darst.* Man gibt 100 ccm Wasser zu einer Lösung von je 9 g Isonitrosocampher in 50 ccm Eisessig, trägt allmählich 18 g Zinkstaub ein, erwärmt schließlich 1—2 Stdn., übersättigt mit Natronlauge und äthert aus (Cl., M.); aus der getrockneten ätherischen Lösung scheidet man den α-Amino-campher zweckmäßig durch Einleiten von CO_2 als krystallinisches Carbonat ab (RUPE, *B.* **28**, 777). Man löst 100 g Isonitrosocampher in 400 ccm 33%iger Natronlauge + 400 ccm Wasser, versetzt allmählich mit ca. 120 g Zinkstaub, verdünnt nach etwa 1/2 Stde. mit Wasser und äthert aus (D., PR., *B.* **32**, 1539). — Paraffinartige Masse von fischartig basischem Geruch. Erweicht bei ca. 70°, ist erst bei 110° völlig geschmolzen (Fo.). Kp: 243° bis 245° (CL., M.), 245° (D., PR.), 246,4° (SCH.); Kp_{758}: 242° (Fo.). Flüchtig mit Wasserdampf (D., PR., *A.* **307**, 211). Leicht löslich in organischen Mitteln (CL., M.). Zieht CO_2 an (CL., M.). — Spaltet beim Stehen langsam, beim Erhitzen auf ca. 100° rascher Wasser ab unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{15}<^{N}_{N}>C_{10}H_{15}$ (Syst. No. 3484) (D., PR., *A.* **307**, 215). Reduziert FEHLINGsche Lösung, Silbersalze und Quecksilbersalze (SCH.). Wird durch Natrium und siedenden Alkohol zu hochschmelzendem 3-Amino-borneol (Bd. XIII, S. 353) (D., MACINTYRE,

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad |\qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH——CH\cdot NH_2 \end{array}$$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

B. **31**, 1902), durch Natrium und feuchten Äther zu niedrigschmelzendem 3-Amino-borneol reduziert (D., M., *A.* **313**, 66). Liefert in kalter mineralsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung Diazocampher (Syst. No. 3566) (ANGELI, *G.* **23** II, 351; **24** II, 318). α-Amino-campher kondensiert sich mit Aldehyden oder β-Dioxoverbindungen zu Anhydroverbindungen $OC_{10}H_{15}\cdot N:CHR$ bezw. $OC_{10}H_{15}\cdot N:C(R)\cdot CH_2\cdot CO\cdot R'$ (D., TREFF, *A.* **313**, 26). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-campher mit 2 Mol.-Gew. Äthylenoxyd auf ca. 100° im geschlossenen Rohr entsteht 3-[Bis-(β-oxy-äthyl)-amino]-campher (S. 12); wendet man nur 1 Mol.-Gew. Äthylenoxyd an, so wird ein Gemenge von 3-[Bis-(β-oxy-äthyl)-amino]-campher mit (nicht isoliertem) 3-[(β-Oxy-äthyl)-amino]-campher und unverändertem 3-Amino-campher erhalten (D., *A.* **307**, 191, 193). Beim Erhitzen von 3-Amino-campher mit Chloressigsäureäthylester entsteht N-[Campheryl-(3)]-glycin-äthylester (S. 16), beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Soda entsteht Di-[campheryl-(3)]-amin (S. 13) (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3661). Die Einw. von Kaliumcyanat auf α-Amino-campher in wäßrig-salzsaurer Lösung ergibt [Campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) (RUPE, *B.* **28**, 778; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 113). Beim Erhitzen des α-Amino-camphers mit seinem salzsauren Salz auf 220—230° im geschlossenen Rohr entstehen neben anderen Produkten 2 isomere Verbindungen $C_{20}H_{28}N_2$ („Dicamphenpyrazine") (Syst. No. 3485), Campherchinon und Campher (E., J., *B.* **35**, 3665). 3-Amino-campher reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Sodalösung unter Bildung von N-Phenyl-N'-[campheryl-(3)]-triazen (Syst. No. 2235) (FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2057). — Physiologische Wirkung von salzsaurem 3-Amino-campher: FILEHNE, *A.* **274**, 91; LO MONACO, ODDO, *R. A. L.* [5] **6** II, 151. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$ (SCH.). Krystalle (aus Alkohol). F: 223—225° (Bräunung) (CL., M.), 226—228° (Zers.) (ODDO, *G.* **27** II, 121). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser); F: 252—253° (Zers.) (D., PR., *B.* **32**, 1539). — $C_{10}H_{17}ON + HNO_2$. Krystallinisch. Zersetzt sich stürmisch gegen 100° (CL., M.). — Saures Oxalat. Blättchen (aus Alkohol). F: 194°; schwer löslich in Alkohol und Wasser (D., PR., *B.* **32**, 1539). — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 191° (D., PR., *B.* **32**, 1539). — $2C_{10}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ (SCH.). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol-Äther); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., M.).

3-Amino-campher-oxim $C_{10}H_{18}ON_2 = C_8H_{14}\langle{C:N\cdot OH \atop CH\cdot NH_2}$. *B.* Aus 5 g salzsaurem 3-Amino-campher, 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 12 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad (4—6 Stdn.) (LAPWORTH, HARVEY, *Soc.* **81**, 550). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol). F: 144—145°; sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen; ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, praktisch unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin; $[\alpha]_D^{18}$: +60,5° (in 1%iger, absolut alkoholischer Lösung); $[\alpha]_D^{16}$: +36,7° (in 1%iger Lösung in verd. Salzsäure) (L., H.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in überschüssigen Ätzalkalien (L., H.). — Bei schwachem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Geruch nach Campheroxim, bei höherem tiefgehende Zersetzung ein (L., H.). Bei der Reduktion entsteht Bornylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (DUDEN, D. R. P. 160103; *C.* **1905** II, 178). — $C_{10}H_{18}ON_2 + HCl$. Rechteckige Prismen mit 1 H_2O; sehr leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Wasser; $[\alpha]_D$: +27,6° (in 2%iger wäßriger Lösung) (L., H.). — $2C_{10}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol mit Äther); F: 209—211° (Zers.); leicht löslich in Wasser (L., H.).

3-Methylamino-campher $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot NH\cdot CH_3}$. *B.* Neben 3-Dimethylamino-campher bei der Einw. von CH_3I auf 3-Amino-campher in Äther und Durchschütteln mit Natronlauge (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1541; KNORR, D. R. P. 105498; *C.* **1900** I, 738). Aus α-Isonitroso-campher-N-methyläther (Bd. VII, S. 587) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* **85**, 897). — In Kältemischung erstarrendes Öl. Kp_{746}: 241° (korr.) (D., PR.); Kp_{760}: 237—238° (FO.). — Liefert in wäßrig-salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff (S. 15) (D., P.; FO., FIERZ, *Soc.* **87**, 118). Reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Sodalösung unter Bildung von N-Methyl-N'-phenyl-N-[campheryl-(3)]-triazen (Syst. No. 2235) (FO., GARLAND, *Soc.* **95**, 2066). — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol-Äther); F: 228° (Zers.); leicht löslich in Wasser (D., PR.). — Hydrojodid. Prismen; F: 201—202°; schwerer löslich als das Hydrochlorid (D., PR.). — Saures Oxalat. Säulen; F: 191°; löslich in Wasser und Alkohol (D., PR.). — Pikrat $C_{11}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser); F: 187° (D., PR.). — $2C_{11}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Alkohol); schwärzt sich bei 115° (FO.).

3-Dimethylamino-campher $C_{12}H_{21}ON = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)_2}$. *B.* Entsteht neben 3-Methylamino-campher, wenn man 3-Amino-campher in Äther mit Methyljodid behandelt,

das Reaktionsgemisch mit Natronlauge durchschüttelt und noch einige Stunden stehen läßt (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1540). Aus farblosem α-Isonitroso-campher-methyläther (Bd. VII, S. 586) und Methylmagnesiumjodid in Äther (FORSTER, *Soc.* **87**, 239). Aus dem farblosen Benzoyl-α-isonitrosocampher (Bd. VII, S. 588) mit Methylmagnesiumjodid (Fo.). — Prismen (aus Petroläther). F: 37° (D., P.). Kp_{745}: 242—243° (D., P.). $[\alpha]_D$: +50,0° (0,8497 g in 25 ccm absol. Alkohol) (F.). — Gibt mit Natrium und Alkohol 3-Dimethylamino-borneol (Bd. XIII, S. 353) (D., P.). — Hydrochlorid. Sechsseitige Prismen (aus Alkohol); F: 220—222° (D., P.). — Hydrojodid. Flache Nadeln (aus Wasser); F: 251° (Zers.) (F.), 243° (D., P.); schwer löslich in kaltem Wasser (D., P.). — Acetat. Nadeln (aus Wasser); F: 251° (Zers.) (F.). — Pikrat $C_{12}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol); F: 213° (Zers.) (D., P.), 220° (Zers.) (F.); schwer löslich in heißem Alkohol (F.). — Chloroplatinat. Orange Platten; F: 211° (Zers.); sehr wenig löslich in heißem Alkohol (F.).

3-Dimethylamino-campher-hydroxymethylat, Trimethyl-[campheryl-(3)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{25}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Dimethylamino-campher und Methyljodid in Äther (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1543). — Das Jodid liefert bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN das O-Benzoylderivat der Enolform (Bd. XIII, S. 354) (RABE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 876). — Jodid. Vierseitige Tafeln (aus Methylalkohol mit Äther); F: 206°; leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol (D., PR.). — Chloroplatinat $2\,C_{13}H_{24}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 228° (D., P.).

3-Anilino-campher $C_{16}H_{21}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von 3-Phenylimino-campher (Bd. XII, S. 206) mit 10%iger Kalilauge und Zinkstaub bis zur Entfärbung (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 950). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 80°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, schwer in siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: +127,0° (0,0902 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch $PtCl_4$ oxydiert. Liefert ein N-Nitroso-derivat (S. 17).

3-[4-Chlor-anilino]-campher $C_{16}H_{20}ONCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl}$. *B.* Aus 3-[4-Chlor-phenylimino]-campher (Bd. XII, S. 610) in Eisessig mit Zinkstaub (F., TH., *Soc.* **95**, 954). — Sechsseitige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98°; leicht löslich in organischen Flüssigkeiten; $[\alpha]_D$: +93,9° (0,0931 g in 25 ccm Chloroform).

3-[Methyl-(β-oxy-äthyl)-amino]-campher $C_{13}H_{23}O_2N =$ $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher (S. 11) und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) bei 100° im Einschlußrohr (DUDEN, *A.* **307**, 195). — Geruchloses, dickes Öl. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Beim Erhitzen mit Säuren oder durch Destillation entsteht die Verbindung $C_8H_{14}\langle{}^{C\text{---}O\text{---}CH_2}_{C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4193).

3-[Bis-(β-oxy-äthyl)-amino]-campher $C_{14}H_{25}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-campher, 2 Mol.-Gew. Äthylenoxyd und etwas Äther bei 100° bis 110° im Einschlußrohr (DUDEN, *A.* **307**, 191). — Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser; scheidet sich beim Erhitzen als Öl ab. Reduziert heiße FEHLINGsche Lösung. Geht bei der Destillation oder beim Erhitzen mit verd. Säuren in die Verbindung $C_8H_{14}\langle{}^{C\text{---}O\text{---}CH_2}_{C\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4193) über. — Pikrat $C_{14}H_{25}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 139—140° (Zers.).

3-[4-Oxy-anilino]-campher $C_{16}H_{21}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH}$. *B.* Man schüttelt eine alkal. Lösung von 3-[4-Oxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII, S. 455) unter Ausschluß von Luft bis zur Entfärbung mit Zinkstaub (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 951). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 171°. Löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D$: +83,1° (0,0978 g in 25 ccm Chloroform). Löslich in Natronlauge und Sodalösung; die alkal. Lösung wird an der Luft schnell rot.

3-p-Anisidino-campher $C_{17}H_{23}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von 3-[4-Methoxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII,

S. 456) in Eisessig bis zur Entfärbung (F., TH., *Soc.* **95**, 952). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D$: +68,3° (0,0915 g in 25 ccm Chloroform).

3-p-Phenetidino-campher $C_{18}H_{25}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-[4-Äthoxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII, S. 456) mittels Zinkstaub in wäßr. Kalilauge oder in Eisessig (F., TH., *Soc.* **95**, 953). — Öl. — $C_{18}H_{25}O_2N + HCl$. Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 210°; $[\alpha]_D$: +101,9° (0,1880 g in 25 ccm Alkohol).

3-Benzalamino-campher-oxim $C_{17}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-oxim (S. 11) und Benzaldehyd in wenig Alkohol (LAPWORTH, HARVEY, *Soc.* **81**, 555). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in verd. Natronlauge, leicht löslich in verd. Salzsäure. — Wird durch kurzes Erwärmen mit mäßig konz. Salzsäure hydrolysiert unter Bildung von Benzaldehyd und 3-Amino-campher-oxim.

Acetylaceton-mono-[campheryl-(3)-imid] $C_{15}H_{23}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) in Gegenwart von etwas Äther (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 32). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Äther-Ligroin). F: 88°. Leicht löslich in organischen Mitteln, praktisch unlöslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Natriumäthylat in die isomere Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(OH)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3\\ CH\cdot N:C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3239) umgelagert.

Benzoylaceton-mono-[campheryl-(3)-imid] $C_{20}H_{25}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) auf dem Wasserbade (D., T., *A.* **313**, 56). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. In organischen Mitteln, außer Ligroin, leicht löslich. — Wird durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat und Erhitzen des entstandenen Zwischenproduktes auf 100° in das Pyrrolderivat $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\text{——}C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 3187) übergeführt.

3.3'-Imino-di-campher, Di-[campheryl-(3)]-amin $C_{20}H_{31}O_2N = \left[C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\end{matrix}\right]_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten durch 24-stdg. Erwärmen von 100 g 3-Amino-campher mit 60 g entwässerter Soda und 30 g Chloressigsäure (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3662). — Nadeln (aus Petroläther). Sintert bei 160°, schmilzt bei 181—182° unter Zersetzung. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser; schwache Base. Wird von Natrium + Alkohol zu 3.3'-Imino-di-borneol (Bd. XIII, S. 353) reduziert. Giftig. — $C_{20}H_{31}O_2N + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 220—222°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in wäßr. und äther. Salzsäure. — $C_{20}H_{31}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 212°. Löslich in viel kaltem angesäuertem Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{31}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185°.

3-Formamino-campher $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot NH\cdot CHO\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-campher mit Ameisensäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 93). — Krystalle (aus Benzol — Ligroin). F: 87° (M., *B.* **31**, 3260). Ziemlich löslich in warmem Wasser (C., M.).

3-Acetamino-campher $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher in wenig Äther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 93). Man gibt nach und nach Zinkstaub zu einer Lösung von gewöhnlichem α-Isonitroso-campher in viel Eisessig und erhitzt einige Stunden (C., M.). — Blättchen (aus Benzol). F: 121—122° (M., *B.* **31**, 3260). Löslich in heißem Wasser (C., M.).

3-[Acetylmethylamino]-campher $C_{13}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Methylamino-campher mit Essigsäureanhydrid (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1541). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105°.

3-Benzamino-campher $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher durch 3-stdg. Erhitzen mit ca. $1^1/_2$ Tln. Benzoesäureanhydrid auf 130°. (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 94) oder durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, *Soc.* **85**, 895). — Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Ligroin). F: 141° (M., *B.* **31**, 3260), 132° (F.). Kaum löslich in Wasser (C., M.).

O.N-Dibenzoyl-[3-amino-campher-oxim] $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-oxim (S. 11) und Benzoylchlorid + Natronlauge (LAPWORTH, HARVEY, *Soc.* **81**, 552). — Prismen (aus Alkohol). F: 146—147°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: +104,8° (0,3317 g in 25,1 ccm absol. Alkohol).

[Campheryl-(3)]-carbamidsäure-methylester, [Campheryl-(3)]-urethylan $C_{12}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Methylalkohol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 121). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 108°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +43,5° (0,2636 g in 25 ccm Chloroform).

[Campheryl-(3)]-carbamidsäure-äthylester, [Campheryl-(3)]-urethan $C_{13}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Äthylalkohol (FO., FI., *Soc.* **87**, 121). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +38,3° (0,5262 g in 25 ccm Chloroform).

3-Ureido-campher, [Campheryl-(3)]-harnstoff $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Man versetzt die filtrierte Lösung von 10 g 3-Amino-campher-carbonat in 150 ccm 2%iger Salzsäure mit 10 g Kaliumcyanat und läßt 1 Tag stehen (RUPE, *B.* **28**, 778). Aus Pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) durch Schütteln mit verd. Salzsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 115). — Nadeln (aus Benzol, Aceton oder verd. Alkohol). F: 169° (R.). Schwer löslich in Wasser, wenig in Äther, leicht in den übrigen organischen Mitteln (R.). $[\alpha]_D$: +7,1° (0,5275 g in 25 ccm absol. Alkohol) (FO., FI.). — Liefert mit Kaliumhypochlorit oder Kaliumhypobromit N.N'-Dihalogen-pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) (FORSTER, GROSSMANN, *Soc.* **89**, 403). Wird durch Schütteln mit 10%iger Natronlauge in Pseudocampherylharnstoff verwandelt (FO., FI.). Verwandelt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot NH\\C\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 3566) (R.). Reagiert mit salpetriger Säure unter Bildung von [Campheryl-(3)]-isocyanat (S. 16) (FO., FI.).

Pseudocampherylharnstoff $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C(OH)\cdot NH\\CH——NH\end{smallmatrix}>CO$ s. Syst. No. 3635.

N-Bornyl-N'-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{21}H_{34}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot HC\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}H_2C\\ \end{smallmatrix}>C_8H_{14}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Bornylamin (Bd. XII, S. 45) in Benzol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 120). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 305° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol. $[\alpha]_D$: +28,6° (0,2987 g in 25 ccm Chloroform).

N.N'-Di-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{21}H_{32}O_3N_2 = \left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\end{smallmatrix}\right]_2CO$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat durch Erhitzen mit Wasser (FO., FI., *Soc.* **87**, 120). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 261°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +38,2° (0,502 g in 25 ccm Chloroform).

[Campheryl-(3)]-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_{12}H_{19}O_2NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isothiocyanat (S. 16) beim Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf 150° (FORSTER, JACKSON, *Soc.* **91**, 1887). — Krystalle (aus Petroläther). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Essigester. $[\alpha]_D$: +108,6° (0,3645 g in 25 ccm Chloroform).

3 - Thioureido - campher, [Campheryl - (3)] - thioharnstoff $C_{11}H_{18}ON_2S = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung von [Campheryl-(3)]-isothiocyanat (F., J., *Soc.* **91**, 1886). — Blättchen (aus Wasser). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —44,9° (0,2640 g in 25 ccm Chloroform). — Salpetrige Säure erzeugt [Campheryl-(3)]-isothiocyanat.

N.N'-Di-[campheryl-(3)]-thioharnstoff $C_{21}H_{32}O_2N_2S = \left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot NH\end{smallmatrix}\right]_2CS$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-isothiocyanat durch Einw. von Wasser, Säuren und Basen (F., J., *Soc.* **91**, 1887). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer in Äther, Essigester, Methylalkohol, Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D$: +54,3° (0,4832 g in 25 ccm Aceton). Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, wird durch konz. Salzsäure nicht verändert.

[Campheryl - (3)] - dithiocarbamidsäure $C_{11}H_{17}ONS_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CS_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher in Äther mit Schwefelkohlenstoff (F., J., *Soc.* **91**, 1881). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Äther, heißem Methylalkohol, Alkohol, schwer in heißem Benzol und kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +21,5° (0,2614 g in 25 ccm Aceton). Löslich in wäßr. Ätzalkalien und in Sodalösung. Die Lösung in wäßr. Kalilauge ist inaktiv. — Die Lösung in Aceton färbt sich beim Stehen am Licht gelb und wird linksdrehend infolge Bildung von [Campheryl-(3)]-isothiocyanat. Liefert in äther. Lösung mit Amylnitrit die Verbindung $C_{11}H_{15}ONS_2$ (s. u.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin oder bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht [Campheryl-(3)]-isothiocyanat.

Verbindung $C_{11}H_{15}ONS_2$. *B.* Aus gleichen Teilen [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure und Amylnitrit in trocknem Äther (F., J., *Soc.* **91**, 1885). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei 116° (Zers.), nachdem bei 110° Gelbfärbung eingetreten ist. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +101,7° (0,3072 g in 25 ccm Chloroform). Zerfällt leicht in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat und Schwefel.

[Campheryl - (3)] - dithiocarbamidsäure - methylester $C_{12}H_{19}ONS_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure, Natriummethylatlösung und Methyljodid (F., J., *Soc.* **91**, 1883). — Nadeln (aus Petroläther). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Essigester, weniger in Alkohol, Methylalkohol, sehr wenig in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D$: +114,6° (1,0450 g in 25 ccm Chloroform). — Zerfällt bei 170° in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat und Methylmercaptan.

Benzoesäure-{[campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure}-anhydrid $C_{18}H_{21}O_2NS_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure in trocknem Äther mit Benzoylchlorid (F., J., *Soc.* **91**, 1884). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 105°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, weniger in Alkohol, Methylalkohol. $[\alpha]_D$: +52,3° (0,2865 g in 25 ccm Chloroform). — Geht beim Erwärmen in Lösungen in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat über.

3-Ureido-campher-oxim $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot OH\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-campher-oxim und Kaliumcyanat in warmer wäßriger Lösung (Lapworth, Harvey, *Soc.* **81**, 553). — Krystallisiert aus der konz. heißen Lösung in Methylalkohol bei schnellem Abkühlen in Nadeln, bei langsamem in sechsseitigen Platten. Schmelzpunkt beider Formen: 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. $[\alpha]_D^{16}$: +40,9° (0,2333 g in 25 ccm absol. Alkohol).

O.N - Dianilinoformyl - [3 - amino - campher - oxim] $C_{24}H_{28}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-oxim und Phenylisocyanat in absol. Äther (L., H., *Soc.* **81**, 554). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{15}$: —56,6° (0,2603 g in 25 ccm absol. Alkohol).

N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des 3-Methylamino-camphers (S. 11) und Kaliumcyanat (Duden,

PRITZKOW, *B.* **32**, 1542). — Rechteckige Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 185° (D., P.), 189° (Gasentw.) (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 118). $[\alpha]_D$: —20° (0,4823 g in 25 ccm Chloroform) (FO., FI.). — Liefert mit Kaliumhypochlorit oder Kaliumhypobromit N-Halogen-pseudomethylcampherylharnstoff (Syst. No. 3635) (FORSTER, GROSSMANN, *Soc.* **89**, 403). Ist gegen HNO_2 und gegen Hydroxylamin indifferent (FO., FI.). Wird durch Schütteln mit 10%iger Natronlauge in Pseudomethylcampherylharnstoff (Syst. No. 3635) verwandelt (FO., FI.).

[Campheryl-(3)]-isocyanat, [Campheryl-(3)]-carbonimid $C_{11}H_{15}O_2N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot N:CO}{|}}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) mit verd. Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 118). Aus Pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) mit verd. Salzsäure und $NaNO_2$, wenn nicht gekühlt wird (FO., FI.). Aus frisch bereitetem Nitroso-pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) unter der Einw. von heißem Wasser (FO., FI.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 77°. $[\alpha]_D$: —124,5° (0,4745 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch heißes Wasser in N.N'-*Di*-[campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) verwandelt. Reagiert mit Alkohol unter Bildung von [Campheryl-(3)]-urethan (S. 14), mit Piperidin unter Bildung der Verbindung $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot NH\cdot CO\cdot NC_5H_{10}}{|}}$ (Syst. No. 3038).

[Campheryl-(3)]-isothiocyanat, [Campheryl-(3)]-senföl $C_{11}H_{15}ONS$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot N:CS}{|}}$. *B.* Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure (S. 15) bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (FORSTER, JACKSON, *Soc.* **91**, 1885). Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure in Alkohol mit konz. Salzsäure und $NaNO_2$ unter Kühlung (F., J.). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 106,5°. Leicht löslich in Benzol, löslich in siedendem Petroläther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —114,1° (0,2263 g in 25 ccm absol. Alkohol); die Drehung nimmt beim Stehen der Lösung ab.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-äthylester $C_{14}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}$. *B.* Durch Erhitzen von 15 g 3-Amino-campher mit 11 g Chloressigester (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3661). — Öl. — Liefert beim Kochen mit Wasser Glykokoll und andere Produkte. — $C_{14}H_{23}O_3N + HCl$. Nädelchen. F: 188° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. Starkes Blutgift.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-menthylester $C_{22}H_{37}O_3N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}}{|}}$. *B.* Aus Chloressigsäure-menthylester (Bd. VI, S. 32) und 3-Amino-campher bei 80° (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 648). — Zähe, gelbe Masse. — $C_{22}H_{37}O_3N$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther. Starkes Blutgift.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-bornylester $C_{22}H_{35}O_3N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}}{|}}$. *B.* Aus Chloressigsäure-bornylester (Bd. VI, S. 79) und 3-Amino-campher (EI., J., *Ar.* **240**, 651). — Honigartige Masse. — $C_{22}H_{35}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Leicht löslich in Essigester, kaum in Wasser. Physiologisch unwirksam. — Nitrat. Blättchen (aus Alkohol + Essigester). F: 186°. Fast unlöslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen (aus Äther + Essigester). F: 142°. Fast unlöslich in Wasser.

β-[Campheryl-(3)-imino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Campheryl-(3)-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{16}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}$ bezw. $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und Acetessigester in Gegenwart von etwas Äther (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 46). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°. In organischen Mitteln sehr leicht löslich. — Mineralsäuren spalten in die Komponenten. Durch Stehenlassen mit alkoh. Natriumäthylat und Kochen des erhaltenen Zwischenprodukts in alkoh. Lösung erhält man das Pyrrolderivat $C_8H_{14}<\overset{C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{\underset{C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3}{|\qquad\quad \|}}$ (Syst. No. 3253).

3-Methylnitrosamino-campher, Methyl-[campheryl-(3)]-nitrosamin $C_{11}H_{18}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot N(NO)\cdot CH_3}{|}}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher mit Natriumnitrit und Schwefel-

säure unter Kühlung (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1541). — Sechsseitige Prismen (aus verd. Alkohol), Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 78°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

3-Phenylnitrosamino-campher, Phenyl-[campheryl-(3)]-nitrosamin $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Nitrosierung des 3-Anilino-camphers (S. 12) (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 950). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—83°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Wird am Licht und an der Luft dunkler.

N-Nitroso-di-[campheryl-(3)]-amin, Di-[campheryl-(3)]-nitrosamin $C_{20}H_{30}O_3N_2$ = $\left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\end{smallmatrix}\right]_2N\cdot NO$. *B.* Aus Di-[campheryl-(3)]-amin in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3664). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

N-Nitroso-N-[campheryl-(3)]-glycin-äthylester $C_{14}H_{22}O_4N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus salzsaurem N-[Campheryl-(3)]-glycin-äthylester (S. 16) in wäßr. Lösung mit $NaNO_2$ (EI., J., *B.* **35**, 3662). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 105°.

7¹-Brom-3-amino-campher, π-Brom-α-amino-campher[1]) $C_{10}H_{16}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von π-Brom-α-nitro-campher (Bd. VII, S. 132) in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* **69**, 316). — Tafeln (aus Essigester). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert mit Acetylchlorid ein bei 167—168° schmelzendes Acetylderivat. — $C_{10}H_{16}ONBr + HCl$. Nadeln. F: ca. 220° (Zers.). — Oxalat. Blättchen. F: 200—201°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Alkohol mit Äther + Petroläther). F: 220° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

$$\begin{array}{lcr} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{———} & & CO \\ | \quad C(CH_3)\cdot CH_2Br & & | \\ H_2C\text{—}CH\text{———} & & CH\cdot NH_2 \end{array}$$

β-Amino-campher und seine Derivate.

6 oder 1¹-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 6 oder 1¹-Amino-campher, β-Amino-campher, [Campheryl-(6 oder 1¹)]-amin, Isoaminocampher[1])

$$C_{10}H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2N\cdot HC\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ |\quad C(CH_3)_2 \quad| \\ H_2C\cdot CH\text{——}CH_2 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_2\cdot NH_2)\cdot CO \\ |\quad C(CH_3)_2 \quad\quad | \\ H_2C\cdot CH\text{————}CH_2 \end{array}.$$

Zur Konstitution vgl. FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103** [1913], 63; BURGESS, LOWRY, *Soc.* **127**, [1925], 281. — *B.* Wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man zu einem Gemisch von Campheroxim (Bd. VII, S. 112) mit 10 Tln. Wasser zunächst langsam, später in größeren Portionen 10 Tle. konz. Schwefelsäure gibt (TIEMANN, *B.* **30**, 321), ferner wenn man Campheroxim mit 1 Tl. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (T., *B.* **30**, 243), besser mit 2 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) erhitzt (T., *B.* **30**, 321). Entsteht durch Einw. starker Mineralsäuren auf die Amide und Nitrile der β- und der α-Campholensäure (Bd. IX, S. 70, 71, 72) (T., *B.* **28**, 1085, 2168; **29**, 3010). — Dickflüssiges, fischartig basisch riechendes Öl, das bei tiefer Temperatur zu Prismen vom Schmelzpunkt 39° erstarrt; Kp_{25}: 133—135°; Kp_{10}: 120°; D^{20}: 0,99855; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Ligroin; n_D: 1,48128; sowohl in freiem Zustand wie als Salz optisch inaktiv; zieht CO_2 an (T., *B.* **30**, 322). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht (T., *B.* **30**, 322). Lagert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in das Lactam der Aminodihydro-β-campholensäure $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \\ (CH_3)_2C\text{———}C(CH_3)\text{—}NH \end{array}$ (Syst. No. 3180) um (T., *B.* **30**, 328). Freier Isoaminocampher geht bei mehrmonatigem Stehen in feuchtem Zustand in das Amid der Oxydihydro-β-campholensäure (Bd. X, S. 25) über (T., *B.* **30**, 329), während man aus salzsaurem Isoaminocampher beim Stehen der wäßr. Lösung das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460) erhält (T., *B.* **28**, 1084, 2170). Erhitzt man eine wäßr. Lösung des salzsauren Isoaminocamphers allmählich nicht ganz bis zum Kochen, so erhält man β-Campholensäure-

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

amid (Bd. IX, S. 70) (T., *B.* **28**, 1083; **30**, 326); kocht man dagegen einige Zeit, so entsteht das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (T., *B.* **30**, 326). Einw. von Hydroxylamin auf das salzsaure Salz ergibt unter Abspaltung von Salmiak 2 isomere Verbindungen $C_{10}H_{17}O_2N$ (s. u.) (T., *B.* **30**, 330). — Isoaminocampher zeigt schwach toxische Wirkung (v. Mering, *B.* **30**, 323). — Salze: T., *B.* **30**, 323. $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 89°. — Oxalat. Krystallinisch; F: 145°. — $C_{10}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Rotgelbe Blättchen; löslich in Äther. — $2C_{10}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle.

Verbindung $C_{10}H_{17}O_2N$ vom Schmelzpunkt 165°. *B.* Bei Einw. von Hydroxylamin auf salzsauren Isoaminocampher in wäßr. Lösung (unter Abspaltung von NH_4Cl) neben einer isomeren, leichter löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 111° (Tiemann, *B.* **30**, 329). — Weiße Prismen. F: 165°. Schwer in Wasser, kaum in Ligroin löslich. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460).

Verbindung $C_{10}H_{17}O_2N$ vom Schmelzpunkt 111°. *B.* Siehe o. bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 165°. — Krystalle (aus Ligroin). F: 111°; in Wasser, Äther und heißem Ligroin leichter löslich als die isomere Verbindung (T., *B.* **30**, 329).

β-Dimethylamino-campher, N.N-Dimethyl-isoaminocampher $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_2N\cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CH_2}$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Isoaminocampher in Äther (Tiemann, *B.* **30**, 323). — Intensiv riechendes Öl. Erstarrt bei niederer Temperatur zu Nadeln. Kp: 268—274° (teilweise Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser Dimethylamin und das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 140°. — $C_{12}H_{21}ON + HI$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol mit Äther). — $2C_{12}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

6. Aminoderivat des 1-Methyl-4-methoäthyl-2-methylen-cyclohexanons-(3) $C_{11}H_{18}O = (CH_3)(CH_2:)[(CH_3)_2CH]C_6H_6O$.

2-Aminomethylen-menthon $C_{11}H_{19}ON = CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdots\cdots CH_2}_{C(:CH\cdot NH_2)\cdot CO}\rangle CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit dem 2[1]-Imid des 2-Formyl-menthons, Bd. VII, S. 569.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aminoderivat des Cyclopentadien-(1.3)-ons-(5) C_5H_4O (Bd. VII, S. 144).

1.4-Dichlor-2-amino-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) $C_5H_3ONCl_2 = {}^{HC\cdot C(NH_2)}_{ClC\text{——}CO}\rangle CCl$ ist desmotrop mit dem 3-Imid des 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5), Bd. VII, S. 570.

2. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_5O$ (Bd. VII, S. 148).

2.3.5.6-Tetrabrom-1[1]-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (?) $C_{13}H_9ONBr_4 = OC\langle{}^{CBr:CBr}_{CBr:CBr}\rangle CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 271) beim Erwärmen mit Anilin (Zincke, Boettcher, *A.* **343**, 127). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 203—205° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich in Ätzalkalien schon in der Kälte, in Soda beim Erwärmen.

[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-anilin $C_{13}H_9ONBr_4 = HO\cdot C_6Br_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Br Br / Br Br am Ring) s. Bd. XIII, S. 610.

3. Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_{10}H_{14}O$.

Aminoketon $C_{10}H_{15}ON = H_2N\cdot C_{10}H_{13}O$, erhalten aus 1.6.8-Tribrom-p-menthanon-(2), s. bei diesem, Bd. VII, S. 37.

4. Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) $C_{11}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 163).

3¹-Amino-1.7.7-trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Aminomethylen-campher[1] $C_{11}H_{17}ON$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Iminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.

$$\begin{array}{l} H_2C - C(CH_3) - CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C - CH \text{———} C{:}CH \cdot NH_2 \end{array}$$

3-Methylaminomethylen-campher, „Methylcamphoformenamin" $C_{12}H_{19}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 3-Methyliminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.

3-Dimethylaminomethylen-campher, „Dimethylcamphoformenamin" $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N(CH_3)_2}$. Zur Konstitution vgl. Tingle, Williams, *Am.* **39**, 108, 111. — *B.* Aus dem Dimethylaminsalz der Dimethylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen auf 140° (Tingle, Hoffman, *Am.* **34**, 248). — Krystalle (aus Aceton). F: 63°.

3-Äthylaminomethylen-campher, „Äthylcamphoformenamin" $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot C_2H_5}$ ist desmotrop mit 3-Äthyliminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.

3-Diäthylaminomethylen-campher, „Diäthylcamphoformenamin" $C_{15}H_{25}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N(C_2H_5)_2}$. Zur Konstitution vgl. Tingle, Williams, *Am.* **39**, 108, 111. — *B.* Aus dem Diäthylaminsalz der Diäthylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Tingle, Hoffman, *Am.* **34**, 247). — Krystalle (aus Aceton). F: 153°.

3-Diisobutylaminomethylen-campher, „Diisobutylcamphoformenamin" $C_{19}H_{33}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2}$. *B.* Aus Diisobutylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Tingle, Williams, *Am.* **39**, 114). — Platten (aus Aceton). F: 73—74°.

3-Diisoamylaminomethylen-campher, „Diisoamylcamphoformenamin" $C_{21}H_{37}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2}$. *B.* Aus Diisoamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (T., W., *Am.* **39**, 116). — Krystalle (aus Essigester). F: 40°.

3-Diamylaminomethylen-campher, „Diamylcamphoformenamin" $C_{21}H_{37}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N(C_5H_{11})_2}$. *B.* Aus Diamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (T., W., *Am.* **39**, 115). — Platten (aus Essigester). F: 43°.

3-Anilinomethylen-campher, „Phenylcamphoformenamin" $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot C_6H_5}$ ist desmotrop mit 3-Phenyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 206.

3-[Nitroanilino-methylen]-campher $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$ sind desmotrop mit den entsprechenden 3-[Nitrophenyliminomethyl]-camphern, Bd. XII, S. 691, 703, 718.

3-[Methylanilino-methylen]-campher, „Methylphenylcamphoformenamin" $C_{18}H_{23}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Oxymethylencampher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol und Methylanilin in 50%iger (vgl. Pope, Read, *Soc.* **95**, 179) Essigsäure (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 360). Durch 5-stdg. Erhitzen von 9 g Campheroxalsäure (Bd. X, S. 796) mit 4,3 g Methylanilin und 50 ccm Benzol im Druckrohr auf 120° (Tingle, Williams, *Am.* **39**, 117). — Kurze Prismen (aus verdunstendem Chloroform). Rhombisch bipyramidal (Schmelcher, *A.* **281**, 360; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 223). F: 124° (B., C., S.;

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

P., R.), 126° (T., W.). α_D: +413° (in Alkohol) (HALLER, *C. r.* **136**, 1223), +412,4° (in Benzol, 0,1273 g in 20 ccm Lösung) (P., R.).

3-[Äthylanilino-methylen]-campher, „Äthylphenylcamphoformenamin" $C_{19}H_{25}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5\end{array}\right.$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Campheroxalsäure und Äthylanilin in Benzol im Druckrohr auf 120° (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 118). — Dunkelgelbes viscoses Öl. Kp_{110}: 285°.

3-[5-Nitro-2-methyl-anilinomethylen]-campher, „Nitrotolylcamphoformenamin" $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-[5-Nitro-2-methyl-phenyliminomethyl]-campher, Bd. XII, S. 845.

3-p-Toluidinomethylen-campher, „p-Tolylcamphoformenamin" $C_{18}H_{23}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-p-Tolyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 912.

3-Benzylaminomethylen-campher, „Benzylcamphoformenamin" $C_{18}H_{23}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-Benzyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 1041.

3-[Äthylbenzylamino-methylen]-campher, „Äthylbenzylcamphoformenamin" $C_{20}H_{27}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{array}\right.$. *B.* Aus Äthylbenzylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XII, S. 1066) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

3-Dibenzylaminomethylen-campher, „Dibenzylcamphoformenamin" $C_{25}H_{29}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2\end{array}\right.$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Campheroxalsäure und Dibenzylamin in absol. Alkohol bei 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130° (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 117). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

3-[α-Phenäthylamino-methylen]-campher $C_{19}H_{25}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-[α-Phenäthylimino-methyl]-campher, Bd. XII, S. 1092 und 1093.

3-[(ac.-Tetrahydro-β-naphthylamino)-methylen]-campher $C_{21}H_{27}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_{11}\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-[(ac.-Tetrahydro-β-naphthylimino)-methyl]-campher, Bd. XII, S. 1202.

3-β-Naphthylaminomethylen-campher, „β-Naphthylcamphoformenamin" $C_{21}H_{23}ON = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-β-Naphthyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 1282.

3-[4-Oxy-anilinomethylen]-campher, „p-Oxyphenylcamphoformenamin" $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{array}\right.$ ist desmotrop mit 3-[(4-Oxy-phenylimino)-methyl]-campher, Bd. XIII, S. 456.

Imino-bis-methylencampher $C_{22}H_{31}O_2N = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot CH:C\end{array}\right.\begin{array}{r}OC\\ \end{array}\!\!\right\rangle C_8H_{14}$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot N:CH\cdot HC\end{array}\right.\begin{array}{r}OC\\ \end{array}\!\!\right\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Aminomethylen-campher (Bd. VII, S. 594) durch Lösen in konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Oxymethylencampher (Bd. VII, S. 591) auf 200—210° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 357). — Kryställchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 220—221°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

3-[(Acetyl-p-toluidino)-methylen]-campher, „Acetyl-p-tolylcamphoformenamin" $C_{20}H_{25}O_2N = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:CH\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3\end{array}\right.$. *B.* Beim Kochen von 3-p-Toluidino-methylen-campher (Bd. XII, S. 912) in absol. Äther mit Acetylchlorid (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

3 - [Benzolsulfonylanilino - methylen] - campher, „Phenylcamphoformenamin-phenylsulfon" $C_{23}H_{25}O_3NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH\cdot N(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und 3-Anilinomethylen-campher (Bd. XII, S. 206) in Gegenwart von NaOH (T., H., *Am.* **34**, 254). — Nadeln (aus Benzol). F: 133°.

5. Aminoderivat des 1.7.7-Trimethyl-3-äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) $C_{12}H_{18}O$ (Bd. VII, S. 165).

3¹-Amino - 1.7.7 - trimethyl - 3-äthyliden - bicyclo-[1.2.2] - heptanon - (2), 3 - [α - Amino - äthyliden] - campher[1] $C_{12}H_{19}ON$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-[α-Imino-äthyl]-campher, Bd. VII, S. 597.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad\; C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH-\!\!-\!\!-C:C(NH_2)\cdot CH_3 \end{array}$$

6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$.

Humulennitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Humulennitrosochlorid (Bd. V, S. 462) mit überschüssigem Benzylamin nicht ganz bis zum Sieden (CHAPMAN, *Soc.* **67**, 781). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 136° (CH.), 132° bis 133° (FICHTER, KATZ, *B.* **32**, 3184). — $C_{22}H_{32}ON_2+HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 187—189° (Zers.).

α-Caryophyllen-nitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Bezeichnung „α" vgl. DEUSSEN, LEWINSOHN, *A.* **356**, 9; D., LOESCHE, KLEMM, *A.* **369**, 41. — *B.* Aus α-Caryophyllen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 465) bei vielstündigem Erhitzen mit Benzylamin (D., LEW., *A.* **356**, 8). Aus α-Caryophyllen-nitrosat (Bd. V, S. 466) und Benzylamin (KREMERS, SCHREINER, JAMES, *C.* **1899** I, 108; D., LOE., KL., *A.* **369**, 42). — Krystalle. F: 126—128° (D., LEW.), 125—128° (KR., SCH., J.). Optisch inaktiv (D., LEW.). — $C_{22}H_{32}ON_2+HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 195°; optisch inaktiv (D., LEW.).

β-Caryophyllen-nitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Bezeichnung „β" vgl. DEUSSEN, LEWINSOHN, *A.* **356**, 10. — *B.* Durch Einw. von Benzylamin auf β-Caryophyllen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 466) (D., LEW., *A.* **356**, 8) auf blaues β-Caryophyllen-nitrosit (Bd. V, S. 466) (SCHREINER, KREMERS, *C.* **1899** II, 943; D., LOESCHE, KLEMM, *A.* **369**, 42), sowie auf Isocaryophyllen-α- und -β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 467) (D., LOE., KL., *A.* **369**, 49). — Farblose Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 172—173°; $[\alpha]_D^{18}$: +221,43° (in Chloroform, p = 3,5822) (D., LEW.). — Hydrochlorid. Linksdrehend (D., LEW.)

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Aminoderivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 174).

2-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

2-Amino-benzaldehyd, o-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von 2-Amino-benzaldoxim (S. 24) mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* **15**, 2004). Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) mit überschüssigem Eisenvitriol und Ammoniak auf 90—100° (FRIEDLÄNDER, *B.* **15**, 2572; FRIE., GÖHRING, *B.* **17**, 456; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1329; BAM., *B.* **60** [1927], **319**). Bei der Behandlung von 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) oder dessen Äthern und Estern mit Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). Neben anderen Produkten in geringer Menge aus 2-Nitro-benzylalkohol beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Natronlauge (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 879; CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1162, 1165; *A. ch.* [8] **6**, 409, 413) oder bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREU., *C. r.* **136**, 371; **138**, 1425; *Bl.* [3] **31**, 876). Man behandelt [2-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1076) mit Schwefelalkalien, zweckmäßig unter Zusatz von Schwefel und erwärmt das hierbei entstandene orangefarbene ölige Produkt ([2-Amino-benzal]-anilin?) mit Wasser (Hö. Fa., D. R. P. 99542, 100968; *C.* **1899** I, 238, 958). Statt des [2-Nitro-benzyl]-anilins läßt sich auch die N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) verwenden (Hö. Fa., D.R.P. 99542, 100968; COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 95). 2-Amino-benzaldehyd entsteht aus Anthranil (Syst. No. 4195) bei Behandlung mit Eisenvitriol und Ammoniak (FRIE., *B.* **15**, 2573).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Physikalische Eigenschaften. Blättchen. F: 39—40° (FRIE.). Nicht unzersetzt destillierbar; leicht flüchtig mit Wasserdampf (FRIE.). Äußerst löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (FRIE.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2110.

Chemisches Verhalten. 2-Amino-benzaldehyd verwandelt sich beim längeren Aufbewahren im Exsiccator oder im geschlossenen Rohr in Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd] $C_{21}H_{17}ON_3$ (S. 23) (SEIDEL, *B.* **59** [1926], 1895, 1900; BAM., *B.* **60** [1927], 314, 316, 319). Beim Behandeln von 2-Amino-benzaldehyd mit Wasser (BAM., DEMUTH, *B.* **36**, 835; BAM., *B.* **60** [1927], 315) oder in wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure (FRIE., GÖ., *B.* **17**, 458; SEID., *B.* **59** [1926], 1896, 1900) entsteht ebenfalls die Verbindung $C_{21}H_{17}ON_3$. Bei der Oxydation von 2-Amino-benzaldehyd mit einer neutralisierten Lösung von Sulfomonopersäure entstehen Anthranil (Syst. No. 4195) und 2-Formamino-phenol (Bd. XIII, S. 370) (BAM., DEM., *B.* **36**, 829; BAM., *B.* **36**, 2042). Nimmt man die Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd vor, so entsteht neben 2-Formamino-phenol statt des Anthranils ein Gemenge von 2-Nitro-phenol, wenig 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und Ameisensäure; ersetzt man das Magnesiumhydroxyd durch Magnesiumcarbonat, so findet man nebeneinander 2-Formamino-phenol, Anthranil, 2-Nitro-phenol, 2-Amino-phenol, Ameisensäure und 2-Azoxy-benzoesäure (Syst. No. 2214) (BAM., *B.* **36**, 2042, 2046, 2048). 2-Amino-benzaldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nur schwach (BAM., *B.* **37**, 976). Liefert bei der Einw. von Brom in Wasser oder Alkohol 3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd (S. 27) (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699; vgl. FUCHS, *M.* **36** [1915], 128). Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd in wäßr. Lösung mit Hydrazinhydrat (GABR., LEUPOLD, *B.* **31**, 2187) oder mit Hydrazinsulfat (COHN, BLAU, *M.* **25**, 374) entsteht Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (S. 25). Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (FRIE.). Mit Natriumbisulfit entsteht eine Verbindung, die in leicht löslichen Blättchen krystallisiert (FRIE.). Mit Quecksilberchlorid erhält man eine in Nadeln krystallisierende Doppelverbindung (FRIE.). — 2-Amino-benzaldehyd liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol einen rötlichgelben Niederschlag (WEDEKIND, *B.* **33**, 432). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2-Amino-benzaldehyd entstehen 2-Methylamino-benzaldehyd (S. 25) und 2-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 25) (BAM., *B.* **37**, 987; COHN, BLAU, *M.* **25**, 371), sowie eine schwer lösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 287,5—290,5° (BAM., *B.* **37**, 987). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-benzaldehyd und Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in wäßr. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht 1.3-Dioxy-acridin (Syst. No. 3140) (ELIASBERG, FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 1758). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Phloroglucin auf 115—120°, so entsteht als Hauptprodukt das Oxychinacridin der Formel I (Syst. No. 3519), neben geringen Mengen 1.3-Dioxy-acridin und Phlorchinyl (Formel II) (Syst. No. 3824); Phlorchinyl ist Hauptprodukt, wenn man 3—4 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Phloroglucin verwendet (NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 386; *C.* **1906** II, 1437). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge entsteht Chinolin (FRIE.; FRIE., GÖHRING, *B.* **16**, 1833). 2-Amino-benzaldehyd gibt mit Propionaldehyd ohne Zufuhr von Wärme N.N'-Propyliden-bis-[2-amino-benzaldehyd] (S. 26); beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten im Druckrohr auf 220° entsteht dagegen 3-Methyl-chinolin (Syst. No. 3079) (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **42**, 1144; vgl. KOENIGS, BISCHKOPFF, *B.* **34**, 4330). 2-Amino-benzaldehyd liefert mit Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) beim Erhitzen auf 130° oder in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Acridintetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3083) (BORSCHE, ROTTSIEPER, *B.* **41**, 2206). Mit Acetylaceton (Bd. I, S. 777) kondensiert sich 2-Amino-benzaldehyd in wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge in der Kälte (ELIAS., FRIE., *B.* **25**, 1756) oder besser in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Piperidin in der Wärme (STARK, *B.* **40**, 3427) unter Bildung von 2-Methyl-3-acetyl-chinolin (Syst. No. 3185). Mit Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) bildet sich bei Anwesenheit von etwas Natronlauge 2.2'-Dimethyl-dichinolyl-(3.3') (Syst. No. 3491) (ELIAS., FRIE., *B.* **25**, 1757). 2-Amino-benzaldehyd gibt bei 48-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in Alkohol in Gegenwart von Piperidin am Rückflußkühler 2-Methyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3189) (STARK, HOFFMANN, *B.* **42**, 717). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) im Druckrohr auf 200—210° entsteht 2-Phenyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3193); bei der

Kondensation mit Natronlauge oder alkoh. Kalilauge erhält man nur 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (STARK, Ho.). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-benzaldehyd (S. 26) (FRIE.; FRIE., GÖ., *B.* **17**, 457; COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 96; vgl. SEIDEL, *B.* **59**, 1895). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Carbostyril (Syst. No. 3114) gebildet (FRIE.). Wird 2-Amino-benzaldehyd mit überschüssigem Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) auf dem Wasserbade erwärmt und das hierbei entstehende Öl mit dem vierfachen Gewicht alkoh. Ammoniak 2 Stdn. auf 110° erhitzt, so entsteht 2-Propyl-chinazolin (Syst. No. 3483) (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 285). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Benzol erhält man 2-Benzamino-benzaldehyd (BISCHL., LA., *B.* **28**, 287). 2-Amino-benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid 2-Oxy-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (PSCHORR, *B.* **31**, 1294). Beim Vermischen einer benzolischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 541) entsteht 2-Äthoxalylamino-benzaldehyd (S. 26) (BI., LA., *B.* **28**, 291). 2-Amino-benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit Malonsäure 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (FRIE., GÖ., *B.* **17**, 459). Beim Zusammenschmelzen von 1 g 2-Amino-benzaldehyd mit 4 g Harnstoff bei 150—155° entsteht 2-Oxy-chinazolin (Syst. No. 3568) (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1037; GA., STELZNER, *B.* **29**, 1313). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit einer alkal. Lösung von Acetessigester in der Kälte entsteht 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3258); erhitzt man aber beide Körper ohne Lösungsmittel auf ca. 160°, so entsteht 2-Oxy-3-acetyl-chinolin (Syst. No. 3239) (FRIE., GÖ., *B.* **16**, 1836, 1838). Beim Erhitzen von 3,5 g 2-Amino-benzaldehyd mit 6 ccm einer 33%igen wäßrigen Methylaminlösung auf dem Wasserbade entsteht [2-Amino-benzal]-methylamin (S. 24) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3655). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure bildet sich schon in der Kälte das 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2064) (ELIAS., FRIE., *B.* **25**, 1753). Beim Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung von Barbitursäure (Syst. No. 3615) mit der äquimolekularen Menge 2-Amino-benzaldehyd entsteht die Verbindung nebenstehender Konstitution (Syst. No. 3888) (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1341).

Chloroplatinat. $2C_7H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen; unzersetzt löslich in verd. Salzsäure; wird von Wasser zersetzt (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* **17**, 457).

Anhydro-bis-[2-amino-benzaldehyd] (?) $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_4{<}{CH{=}N \atop N{=}CH}{>}C_6H_4$ (?) s. Syst. No. 3488.

Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd] $C_{21}H_{17}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ bezw. $HC{<}{N - C_6H_4 \atop C_6H_4 \cdot NH}{>}CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Zur Frage der Zusammensetzung und der Konstitution vgl. BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **36**, 835; B., *B.* **60** [1927], 314; SEIDEL, *B.* **59** [1926], 1896; S., DICK, *B.* **60** [1927], 2019. — *B.* Bei längerem Aufbewahren von 2-Amino-benzaldehyd im Exsiccator oder im geschlossenen Rohr (S., *B.* **59**, 1895, 1900; B., *B.* **60**, 314, 316, 319). Durch Einw. von Wasser auf 2-Amino-benzaldehyd (B., D., *B.* **36**, 835; B., *B.* **60**, 315). Beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit verd. Salzsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* **17**, 458; SEIDEL, *B.* **59**, 1896). Bei der Reduktion des 2-Nitro-benzylalkohols (Bd. VI, S. 447) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 371). — Farblose Krystalle (aus Aceton). F: 235° (S., *B.* **59**, 1900). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; schwache Base; löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt (FRIE., G.). Löst sich in konz. Salzsäure unter Rückbildung von 2-Amino-benzaldehyd (FRIE., G.; S., *B.* **59**, 1896). Geht bei der Destillation im Vakuum in geringem Maße in $C_{14}H_{10}N_2$ (Syst. No. 3488) über; reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze nur schwer; bildet kein Hydrazon (FREU.).

Anhydro-tetrakis-[2-amino-benzaldehyd] $C_{28}H_{22}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ bezw. $HC{<}{N - C_6H_4 \atop C_6H_4 \cdot NH}{>}CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. SEIDEL, DICK, *B.* **60** [1927], 2019. — *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd durch Lösen in konz. Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* **17**, 457; vgl. SEIDEL, *B.* **59** [1926], 1905). — Salzsaures Salz. Rote Prismen.

Funktionelle Derivate des 2-Amino-benzaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Oxogruppe entstanden sind.

2-Amino-benzaldehyd-dimethylacetal $C_9H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetals (Bd. VII, S. 247) mit Ferrosulfat

und Natronlauge neben einem komplexeren Kondensationsprodukt vom Kp_{24}: 250° (FREUNDLER, DE LABORDERIE, *Bl.* [4] 1, 234, 236). — Kp_{25}: 137—138°. Äußerst unbeständig. Verwandelt sich in Gegenwart von Säure in ein rotes Harz.

2-Amino-benzaldehyd-methylimid, [2-Amino-benzal]-methylamin $C_8H_{10}N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Durch Destillieren von Chinazolin-hydroxymethylat-(3) (Syst. No. 3480) mit Kalilauge, neben Ameisensäure und 2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-methylimid (S. 27) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3653). Durch Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd mit 33%iger wäßriger Methylaminlösung (G., C., *B.* **37**, 3655). — Öl, im Vakuum destillierbar. — Zerfällt langsam an der Luft, rascher beim Behandeln mit konz. Salzsäure. in Methylamin und 2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-methylimid.

2-Amino-benzaldehyd-äthylimid, [2-Amino-benzal]-äthylamin $C_9H_{12}N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und 33%iger Äthylaminlösung (G., C., *B.* **37**, 3656). — Öl. Im Vakuum destillierbar. — Spaltet sich langsam an der Luft, rasch beim Übergießen mit konz. Salzsäure, in Äthylamin und 2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-äthylimid.

2-Amino-benzaldehyd-anil, [2-Amino-benzal]-anilin $C_{13}H_{12}N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. Über ein Produkt, das vielleicht als [2-Amino-benzal]-anilin anzusehen ist, vgl. S. 21 und Bd. XII, S. 1077 im Artikel [2-Nitro-benzyl]-anilin.

2-Amino-benzaldoxim $C_7H_8ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd mit alkal. Hydroxylaminlösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1330). Beim Erwärmen von 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) mit starkem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2339; G., *B.* **36**, 803). In geringer Menge bei der Einw. von Hydroxylamin und Luft auf 2-Hydroxylamino-benzaldoxim (Syst. No. 1938), neben anderen Verbindungen (BAM., *B.* **35**, 3897). Bei der Zers. von 2-Azido-benzaldoxim $N_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$ (Bd. VII, S. 266) durch siedende Natronlauge neben anderen Verbindungen (BAM., DE., *B.* **35**, 1888). Durch Einw. von Hydroxylamin auf Anthranil (Syst. No. 4195), neben anderen Produkten (BUHLMANN, EINHORN, *B.* **34**, 3788; EI., *A.* **295**, 191; BAM., DE., *B.* **34**, 4024). Beim 1-monatigen Stehen von 4.5-Benzo-7-methyl-[hept-1.2.6-oxdiazin] $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH{=\!=}N\\N:C(CH_3)\end{smallmatrix}>O$ [1]) (Syst. No. 4492) mit verd. Natronlauge (AUWERS, *B.* **29**, 1262). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 132—133° (G., MEY.), 134—135° (BUHL., EINH.), 135—136° (EI.), 136—136,5° (BAM., DE., *B.* **34**, 4024). Sublimiert langsam schon auf dem Wasserbade, in Nadeln (G., MEY.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (G., MEY.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2112. Leicht löslich in Säuren und Alkalien (G., MEY.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid 2-Amino-benzaldehyd (G., *B.* **15**, 2004). Bei der Einw. von Natriumnitrit in konzentrierter salzsaurer Lösung entsteht das Benzotriazin-N-oxyd $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:NO\\N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3809) (vgl. BAM., DE., *B.* **34**, 1331; MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741). In verdünnter salzsaurer Lösung entsteht o-Diazoamino-benzaldoxim (Syst. No. 2235) (BAM., DE.). 2-Amino-benzaldoxim reagiert mit Formamid bei 140—150° unter Bildung von 2-Amino-benzonitril (Syst. No. 1893) (G., *B.* **36**, 804). Beim Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2-Amino-benzaldoxim in Eisessig + Essigsäureanhydrid entsteht 4.5-Benzo-7-methyl-[hept-1.2.6-oxdiazin] (AU., *B.* **29**, 1262).

2-Amino-benzaldoximmethyläther $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 0,8 Tln. 2-Amino-benzaldoxim mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd, 5 Tln. Methylalkohol und 2 Tln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2339). — Gelbliches Öl. — $C_8H_{10}ON_2$ + HCl. Prismen oder rhomboederartige Krystalle. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

2-Amino-benzaldehyd-acetylhydrazon, [2-Amino-benzal]-acetyl-hydrazin $C_9H_{11}ON_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben etwas Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (S. 25) beim Erhitzen eines innigen Gemisches äquimolekularer Mengen von 2-Amino-benzaldehyd und Acetylhydrazin gegen 100° (RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 511). — Krystalle (aus Wasser). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf 200° entsteht Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin.

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. BISCHLER, *B.* **26**, 1901, sowie die nach Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* **57**, 1717 und von v. AUWERS, *B.* **57**, 1723.

Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin, 2.2'-Diamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-amino-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{14}N_4 = [H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und Hydrazinhydrat (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2187) oder Hydrazinsulfat in wäßr. Lösung (COHN, BLAU, *M.* **25**, 374; vgl. RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 513). Beim Erhitzen des [2-Amino-benzal]-acetyl-hydrazins (S. 24) auf 200° (R.). Durch Erwärmen von Benzisothiazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>S$ (Syst. No. 4195) mit Hydrazinhydrat (G., L.). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 243° (R.), 244—245° (G., L.), 248° (C., B.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther (R.). — $C_{14}H_{14}N_4 + HCl$. Nädelchen. Wird von Wasser zerlegt (G., L.).

b) Derivate des 2-Amino-benzaldehyds, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Oxogruppe) entstanden sind.

2-Methylamino-benzaldehyd $C_8H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Anthranil (Syst. No. 4195) oder aus 2-Amino-benzaldehyd und Dimethylsulfat, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **37**, 979, 987). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 112°; Kp_{12}: 113,5° (BA.). Leicht flüchtig mit Dampf (BA.). $D_4^{11,8}$: 1,1092 (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 521, 524; *B.* **38**, 203). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (BA.). n_D^{13}: 1,62773 (O. SCH.). Mol.-Refr.: O. SCH.; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **59**, 511. Löslich in Salzsäure (BA.). Nitrit fällt aus der Lösung ein öliges Nitrosamin (BA.). Verbindet sich nicht mit Disulfit (BA.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen kaum merklich (BA.). — Chloroaurat. Krystallinischer gelber Niederschlag. Färbt sich rasch dunkel (BA.). — Mercurichloriddoppelsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 105—106° erweichen, sich dunkler färben und bei 141—142° ganz geschmolzen sind (BA.; vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **70**, 517 Anm.). — Stannichloriddoppelsalz. Farblose Prismen (aus Salzsäure). Der Schmelzpunkt wird verschieden gefunden, meist bei 208—209° (BA.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 200—201° (BA.; vgl. H.).

Anhydro-[2-methylamino-benzaldehyd] $C_{16}H_{16}ON_2$ s. bei Anthranil, Syst. No. 4195.

2-Methylamino-benzaldoxim $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 2-Methylamino-benzaldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **37**, 985). — Weiße Nadeln (aus Petroläther + Ligroin). F: 50,5—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, ziemlich in heißem Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

2-Dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Anthranil (Syst. No. 4195) neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **37**, 973). Aus 2-Amino-benzaldehyd und Dimethylsulfat in Äther (BA., *B.* **37**, 987) oder in wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (COHN, BLAU, *M.* **25**, 371), neben anderen Verbindungen. — Gelbes Öl. Kp: 244°; Kp_{30}: 142° (C., BL.); Kp_{11}: 120° (BA.). Leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure (BA.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nur schwach (BA.). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 855, 870. — $C_9H_{11}ON + H_2SO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 162°; ziemlich löslich in heißem Wasser unter Gelbfärbung, schwer in Alkohol und kaltem Wasser (BA.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln, die bei 121° erweichen und bei 124° bis 125° schmelzen; schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 93—94° (BA.; vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **70**, 517 Anm.). — Mercurichloriddoppelsalz. Gelbe Nadeln, die bei 90—100° erweichen, dann braun und gegen 200° schwarz werden (BA.). — Stannichloriddoppelsalz. Farblose Prismen (aus Salzsäure). Färbt sich gegen 215° gelb, schmilzt bei 230,5° (BA.; vgl. H.). — Chloroplatinat. Isabellfarbene Nadeln. F: 205—206° (BA.).

2-Dimethylamino-benzaldoxim $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **37**, 978). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 87—87,2° (BA.), 84—85° (COHN, BLAU, *M.* **25**, 373). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol; leicht in Säuren und Alkalien (BA.).

Bis-[2-dimethylamino-benzal]-hydrazin, 2.2'-Bis-dimethylamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-dimethylamino-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) und Hydrazinsulfat (COHN, BLAU, *M.* **25**, 373). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Löst sich in verd. Salzsäure farblos.

2-Dimethylamino-benzaldehyd-jodmethylat, Trimethyl-[2-formyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{10}H_{14}ONI = (CH_3)_3NI\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) und Methyljodid (BAMBERGER, *B.* **37**, 978). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 163,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

N.N'-Propyliden-bis-[2-amino-benzaldehyd] $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$. *B.* Beim Vermischen von 2-Amino-benzaldehyd mit Propionaldehyd (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **42**, 1144). — Gelblichweiße Prismen (aus Äther). F: 103—105°.

N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot HC\langle O \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ s. Syst. No. 4194.

N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\langle O \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ s. Syst. No. 4194.

2-Acetamino-benzaldehyd $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch sehr kurzes Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, *B.* **15**, 2574; F., GÖHRING, *B.* **17**, 457). In quantitativer Ausbeute bei 24-stdg. Stehenlassen äquimolekularer Mengen 2-Amino-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, die mit je $^1/_2$ Vol. Äther verdünnt werden (CAMPS, *Ar.* **237**, 682). — Nadeln (aus Wasser). F: 70—71° (F.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462. — Liefert beim Nitrieren 5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd (S. 28) (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 96). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (CA.). Beim Erhitzen von 2-Acetamino-benzaldehyd mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 2-Methyl-chinazolin (Syst. No. 3481) (BISCHLER, *B.* **24**, 507; **28**, 280).

2-Acetamino-benzaldoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 14 g 2-Acetamino-benzaldehyd in 200 ccm Alkohol mit einer wäßr. Lösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 7 g Natriumhydroxyd (BISCHLER, *B.* **26**, 1891). — Tafeln (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol). F: 194°. Schwer löslich in kaltem Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

2-Acetamino-benzaldoximmethyläther $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-benzaldoximmethyläther (S. 24) mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2339). — Säulen (aus Wasser). F: 109°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren und Alkalien.

2-Acetamino-benzaldoximacetat $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (G., M., *B.* **14**, 2340). — Nadeln (aus Wasser). F: 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, kaltem Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien.

2-Acetamino-benzaldehyd-acetylhydrazon, [2-Acetamino-benzal]-acetylhydrazin $C_{11}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von 5 Tln. Essigsäureanhydrid auf 1 Tl. [2-Amino-benzal]-acetyl-hydrazin (S. 24) (RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 512). — Krystalle (aus Wasser). F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Bis-[2-acetamino-benzal]-hydrazin, 2.2'-Bis-acetamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-acetamino-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{18}O_2N_4 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N-]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (S. 25) mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid auf 100° (RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 513). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 285—288°.

2-Benzamino-benzaldehyd $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd, gelöst in Benzol, und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 287). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73—74°. Schwer löslich in heißem Ligroin, reichlich in Alkohol, Äther und Benzol.

2-[Benzoylmethylamino]-benzaldehyd $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Bei vorsichtigem Zusatz von Benzoylchlorid zu einer Suspension von 2-Methylamino-benzaldehyd (S. 25) in Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **37**, 984). — Weiße Nadeln (aus Ligroin + Petroläther). F: 78,5—79°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

2-Äthoxalylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) in 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd, gelöst in Benzol (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 291). — Nadeln (aus Benzol). F: 196° [1]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2-[ω-Methyl-ureido]-benzaldehyd, N-Methyl-N'-[2-formyl-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 2-stdg. Er-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] fanden TRÖGER, BOHNEKAMP, *J. pr.* [2] **117**, 181 den Schmelzpunkt bei 106°.

hitzen des Silbersalzes der Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot SO_2\\ NH\cdot C:NH\end{smallmatrix}$ (s. bei 2-Imino-4.5-benzo-1.3-thiazindihydrid; Syst. No. 4278) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1037). — Prismen (aus kochendem Wasser). F: 170° (Zers.).

2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-methylimid $C_{15}H_{15}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Neben Ameisensäure und 2-Amino-benzaldehyd-methylimid (S. 24) durch Destillieren von Chinazolin-hydroxymethylat-(3) (Syst. No. 3480) mit verd. Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3653). Aus 2-Amino-benzaldehyd-methylimid durch Behandeln mit konz. Salzsäure oder beim Stehen an der Luft (G., C.). — Platten. F: 189—190°. — $C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl$. Rote sechseckige Platten.

2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-äthylimid $C_{16}H_{17}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Übergießen von 2-Amino-benzaldehyd-äthylimid (S. 24) mit starker Salzsäure, neben Äthylamin (G., C., *B.* **37**, 3656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153,5°. — $C_{16}H_{17}N_3 + 2HCl$. Zinnoberrotes Krystallpulver.

Substitutionsprodukte des 2-Amino-benzaldehyds.

4-Chlor-2-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 261) mit Titantrichloridlösung im Kohlensäurestrom (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1873). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 86°. Mit Wasserdampf in Spuren flüchtig.

3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd $C_7H_5ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. *B.* Beim Übersättigen eines Gemisches aus 10 g 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262), 100 g Eisenvitriol und 1 l Wasser mit Ammoniak (GNEHM, *B.* **17**, 754). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 84—85° (G., BÄNZIGER, *A.* **296**, 79). Wenig löslich in Wasser (G.). Löst sich leicht in Natriumdisulfitlösung und wird daraus durch Säuren oder Alkalien gefällt (G.). Reduziert sehr langsam ammoniakalische Silberlösung (G.). Liefert mit Aceton und Natronlauge 5.8-Dichlor-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3079) (G.).

Oxim $C_7H_6ON_2Cl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 175—176° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 80). — Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure entstehen das Dichlorbenzotriazin-N-oxyd nebenstehender Formel (Syst. No. 3809) und etwas 3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1323; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741).

Cl
CH=N:O
N═N
Cl

4-Brom-2-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in verd. Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3696). — Blättchen (aus Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer in Essigsäure. Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der diazotierten Lösung in 4-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) überführen.

Oxim $C_7H_7ON_2Br = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-2-amino-benzaldehyd (s. o.), salzsaurem Hydroxylamin und Soda in heißem Alkohol (J. M., *B.* **42**, 3697). Aus 4-Brom-2-nitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 263) durch Erwärmen mit Schwefelammonium in Alkohol (J. M.). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 194°.

3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd[1]) $C_7H_5ONBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHO$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-benzaldehyd in kalter, essigsaurer Lösung, fällt durch Zusatz einer Lösung von Brom in Bromkalium das Diazoniumperbromid und trägt dieses in konz. Ammoniak ein (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1338). Durch Einw. von Brom auf 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699). — Hellgelbe Prismen. F: 137—137,5° (B., D.). Löslich in Alkohol und Ligroin (B., D.).

Oxim $C_7H_6ON_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem konz. Ammoniak (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1327). — Nadeln. F: 189° (korr.); löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (B., D.). — Bei der Einw. von Nitrit in essigsaurer Lösung entsteht das Dibrombenzotriazin-N-oxyd nebenstehender Formel (Syst. No. 3809) (B., D.; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741).

Br·
CH=N:O
N═N
Br

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FUCHS, *M.* **36**, 128.

4-Nitro-2-amino-benzaldehyd $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) in alkoh. Lösung mit salzsaurer Titantrichloridlösung im Kohlensäurestrome (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1862). Man läßt zu einem kochenden Gemenge von 68 g Ferrosulfat, 25 g fein gepulvertem Calciumcarbonat und 500 g Wasser allmählich eine wäßr. Lösung von 12 g der Disulfitverbindung des 2.4-Dinitro-benzaldehyds fließen (SA., SI.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 124°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung nur schwach, färbt fuchsinschweflige Säure rot.

Anil $C_{13}H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o.) und Anilin auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* **37**, 1864). — Rote Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 147°.

Oxim $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* **37**, 1864). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser und Aceton). F: 193°.

Semicarbazon $C_8H_9O_3N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* **37**, 1864). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich von 330° an dunkler, sintert zusammen und zersetzt sich bei ca. 390°.

5-Nitro-2-amino-benzaldehyd $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Man nitriert 2-Acetamino-benzaldehyd (S. 26) mit Salpeterschwefelsäure und verseift den hierbei entstandenen 5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd (s. u.) durch Kochen mit konz. Salzsäure (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 98). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 200,5—201°. Löslich in heißem Wasser. — Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von etwas Natronlauge zu 6-Nitro-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3079).

Oxim $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o.) und Hydroxylamin (C., S., *M.* **24**, 98). — Gelbe Spieße (aus Alkohol). F: 203°.

5-Nitro-2-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262) und Dimethylamin beim Stehen in alkoh. Lösung (COHN, BLAU, *M.* **25**, 368). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 105°. — Das Oxim schmilzt bei 125°.

5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* s. im Artikel 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o). — Nadeln (aus Wasser). F: 160—161°; löslich in heißem Wasser, Äther (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 96). — Verseifung mit konz. Salzsäure liefert 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (C., S.). Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 160° entsteht 6-Nitro-2-oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (C., S.).

Oxim $C_9H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd und Hydroxylamin (C., S., *M.* **24**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°.

3-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

3-Amino-benzaldehyd, m-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Der freie 3-Amino-benzaldehyd ist nicht bekannt. Eine Lösung desselben erhält man durch Reduktion der Disulfitverbindung des 3-Nitro-benzaldehyds (Bd. VII, S. 253) mit Ferrosulfatlösung und Kreide und Kochen der erhaltenen Lösung mit Mineralsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 62950, 66241; *Frdl.* **3**, 61, 63; FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 2; vgl. GABRIEL, *B.* **16**, 1999). Eine 3-Amino-benzaldehyd enthaltende Lösung läßt sich auch durch Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure erhalten (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2044). — Beim Versuche, den Aldehyd zu isolieren, erhält man amorphe Kondensationsprodukte. Werden diese mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man 3-Acetamino-benzaldehyd (FRIEDL., FRITSCH).

3-Amino-benzaldoxim $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254) und Natronlauge in eine heiße, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Tln. Ferrosulfat; die vom Eisenoxyd abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt (GABRIEL, *B.* **16**, 1998). — Nadeln (aus Benzol). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin, schwach in kaltem, leicht in heißem Benzol. — $2C_7H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Tafeln.

N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{<>}N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ s. Syst. No. 4194.

3-Acetamino-benzaldehyd $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus dem amorphen, kondensierten 3-Amino-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in der Wärme (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 3). — Blättchen (aus Benzol). F: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; löslich in kalter, mäßig konz. Salzsäure und aus dieser Lösung nach kurzem Stehen unverändert wieder fällbar. Bei längerem Stehen einer salzsauren Lösung erfolgt Abspaltung der Acetylgruppe und Bildung eines Kondensationsproduktes des 3-Amino-benzaldehyds. Löslich in Disulfitlösung.

3-Acetamino-benzaldoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Acetamino-benzaldehyd in Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 4). — Gelblichweiße Nadeln. F: 185°.

6-Chlor-3-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Man reduziert 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262) mit Disulfit und acetyliert das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (COHN, BLAU, *M.* **25**, 368). — Nadeln (aus Xylol). F: 163—164°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

2.5-Dichlor-3-amino-benzaldehyd[1]) $C_7H_5ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) mit Ferrosulfat und Ammoniak (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 876; *A.* **296**, 76). — Nadeln (aus Ligroin). F: 158—159°.

6-Chlor-2.4-dibrom-3-amino-benzaldehyd $C_7H_4ONClBr_2 = H_2N\cdot C_6HClBr_2\cdot CHO$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 6-Chlor-3-amino-benzaldehyd und Brom in wäßr. Suspension (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* **1909** II, 1514). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 124°.

2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd $C_7H_4ONBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Amino-benzaldehyd durch Bromieren (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* **1909** II, 1514). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 136—137°.

6-Nitro-3-amino-benzaldehyd $C_7H_6O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Verseifung von 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd mit kalter mäßig konzentrierter Natronlauge oder mit starken Säuren (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 8). — Gelbe Nadeln (aus Wasser).

6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Bei der Nitrierung von 3-Acetamino-benzaldehyd in Eisessig mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 5). — Gelbe Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder Xylol). F: 161°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Geht im Sonnenlicht in 6-Nitroso-3-acetamino-benzoesäure (Bd. X, S. 803) über. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Reagiert mit Aceton unter Bildung von [6-Nitro-3-acetamino-α-oxy-benzyl]-aceton (Syst. No. 1877).

Oxim $C_9H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd und Hydroxylamin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 6). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 189°. Löslich in Alkohol.

4-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

4-Amino-benzaldehyd, p-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 136; vgl. BLANKSMA, *R.* **28**, 109). Aus 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) oder dessen Äthern und Estern durch Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* **1900** I, 1084). Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) mit Natriumdisulfitlösung und Kochen der erhaltenen Lösung mit Salzsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 88). Man erwärmt [4-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1085) mit Natriumsulfid und Schwefel in alkoh. Lösung (H. F., D. R. P. 99542; *C.* **1899** I, 238; vgl. ALWAY, WALKER, *Am.* **30**, 107) und behandelt das hierbei erhaltene ölige Produkt ([4-Amino-benzal]-anilin?) mit Wasser oder mit wäßr. Lösungen von Alkalidisulfiten in der Wärme (H. F., D. R. P. 100968;

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2381.

C. **1899** I, 958). Man übergießt 4-Amino-benzaldoxim (S. 31) mit Salzsäure; hierbei geht das Oxim zunächst in Lösung, aus dieser scheiden sich beim Stehen dunkelrote Nadeln ab; diese löst man in heißem Wasser, fügt zu der Lösung Natronlauge und schüttelt die alkal. Lösung mit Äther aus; die äther. Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Lösungsmittels den 4-Amino-benzaldehyd als Öl, das bald krystallinisch erstarrt (Gabriel, Herzberg, *B.* **16**, 2001). Man läßt auf Anilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das sich ausscheidende Reaktionsprodukt $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge (Gei. & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Durch Erhitzen von Lösungen des polymeren Anhydro-[4-hydroxylamino-benzylalkohols] (Syst. No. 1937) (Kalle & Co., D. R. P. 89601; *Frdl.* **4**, 139). Bei raschem Eintragen von Anilalloxan $OC{<}{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 3775) oder der aus Anilalloxan durch Lösen in Alkali entstehenden Verbindung $C_9H_8O_3N_2$ in auf 160—170° erhitzte Schwefelsäure (D: 1,83) (Boehringer & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Blättchen (aus Wasser). F: 69,5—71,5°; löslich in Wasser (Ga., He.). Der lösliche Aminoaldehyd geht nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung in ein Produkt über, das in Wasser und anderen Solvenzien in der Kälte unlöslich ist und unter siedendem Wasser nicht mehr schmilzt (Ga., He.; Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 102). Sowohl der lösliche Aminoaldehyd als auch das aus ihm entstehende unlösliche Produkt lösen sich beim Kochen mit Säuren, aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten dunkelrote krystallisierte Salze aus; das so mit Salzsäure erhaltene dunkelrote Produkt nimmt beim Waschen mit Wasser eine ziegelrote Farbe an, die auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wieder in Dunkelrot umschlägt (Ga., He.). Absorptionsspektrum des 4-Amino-benzaldehyds in alkoh. Lösung: Baly, Marsden, *Soc.* **93**, 2110. — Behandelt man die Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter Kühlung, so bildet sich p-Diazoaminobenzaldehyd (Syst. No. 2235) (Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 118). Fügt man zur Suspension von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd in 2 Mol.-Gew. verd. Salzsäure unter Kühlung die Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so läßt sich in normaler Weise eine Diazoniumsalzlösung erhalten, die zur Herstellung von Azoverbindungen oder Diazoaminoverbindungen verwendet werden kann (Walth., Kau., *J. pr.* [2] **56**, 98, 117, 120, 121). Überführung von 4-Amino-benzaldehyd in Azofarbstoffe durch Diazotieren, Kuppeln mit geeigneten Phenolen oder Aminen und Kombinieren mit Hydrazinen: Geigy & Co., D. R. P. 85233; *Frdl.* **4**, 705; Gesellsch. f. chem. Ind., D. R. P. 90357, 91817; *Frdl.* **4**, 993. Diazotiert man 4-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Suspension und fügt bei 0° eine salzsaure Kupferchlorürlösung hinzu, so erhält man 4-Chlor-benzaldehyd (Bd. VII, S. 235) (Walther, Raetze, *J. pr.* [2] **65**, 259). Beim Hinzufügen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zu einer heißen Lösung von 4-Amino-benzaldehyd in verd. Salzsäure entsteht 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) (Walther, Bretschneider, *J. pr.* [2] **57**, 538). Diazotiert man 4-Amino-benzaldehyd in salpetersaurer Suspension, verdünnt die Diazoniumsalzlösung mit Wasser und kocht, so erhält man 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) (W., K.; W., B.). 4-Amino-benzaldehyd gibt mit Aceton in siedender verd. Essigsäure 4-Amino-benzalaceton (Rupe, Siebel, *C.* **1906** II, 1324). Kondensation mit aromatischen Aminen zu Triphenylmethanderivaten: O. Fischer, D. R. P. 16710; *Frdl.* **1**, 57. Durch Kondensation mit Arylderivaten des asymm. m-Toluylendiamins (glatter bei Gegenwart von $FeCl_3$ in alkoh. Lösung) lassen sich Diaminophenylacridine (Phosphine) herstellen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94951, 102072; *Frdl.* **5**, 375, 376).

Funktionelle Derivate des 4-Amino-benzaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Oxogruppe entstanden sind.

4-Amino-benzaldehyd-anil, [4-Amino-benzal]-anilin $C_{13}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen des 4-Amino-benzaldehyds in eine siedende Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser oder durch Kochen des Aldehyds mit Anilin (Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 111). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 110°; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; kochende Säuren spalten in die Komponenten; CS_2 liefert bei 130° eine gelbgrüne unlösliche Verbindung (W., K.).

Ein als [4-Amino-benzal]-anilin aufgefaßtes öliges Produkt wurde erhalten, als eine Lösung von 114 Tln. [4-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1085) in 400 Tln. Alkohol mit einer Lösung von 120 Tln. krystallisiertem Natriumsulfid ($Na_2S + 9H_2O$) und 32 Tln. Schwefel in 100 Tln. Wasser zum schwachen Sieden erhitzt wurde (Höchster Farbw., D. R. P. 99542; *Frdl.* **5**, 112; vgl. Alway, Walker, *Am.* **30**, 107).

4-Amino-benzaldehyd-p-tolylimid, [4-Amino-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Nitro-benzyl]-p-toluidin (Bd. XII,

S. 1086) mit Natriumsulfid und Schwefel in wäßrig-alkoholischer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 99542; *Frdl.* **5**, 113). — Kondensation mit salzsauren m-Diaminen: H. F., D. R. P. 106719; *Frdl.* **5**, 377.

4-Amino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-amino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{15}H_{17}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (MÖHLAU, *B.* **31**, 2252). — Gelbe Blättchen oder Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 191—192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Pyridin und Dimethylanilin. In verd. Säuren mit orangegelber Farbe löslich, die bald verblaßt, da die Verbindung in ihre Komponenten zerlegt wird. In Eisessig mit roter Farbe löslich.

N.N'-Bis-[4-amino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N)_2C_6H_4$. *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin (MÖHLAU, *B.* **31**, 2254). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 190°.

4-Amino-benzaldoxim $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 259) mit Schwefelammonium (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2001). Beim Eintragen von feingepulvertem 4-Amino-benzaldehyd in eine siedende, wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 113). — Gelbe Krystalle. F: 124° (GA., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge; löslich in Säuren (GA., H.). Gibt mit Salzsäure salzsaures Hydroxylamin und ein salzsäurehaltiges dunkelrotes Produkt, das in heißer wäßriger Lösung mit Natronlauge 4-Amino-benzaldehyd liefert (G., H.). — Hydrochlorid. Rote Nadeln (W., K.).

Bis-[4-amino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diamino-benzaldazin, symm. Bis-[4-amino-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{14}N_4 = [H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 10 g 4-Amino-benzaldehyd mit 14 g Hydrazinsulfat, gelöst in Wasser (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 113). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 245° (W., K.), ca. 248° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 808). Gibt unter günstigen Bedingungen beim Schmelzen eine anisotrope Flüssigkeit (V.). Unlöslich in Wasser (W., K.).

b) Derivate des 4-Amino-benzaldehyds, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Oxogruppe) entstanden sind.

4-Methylamino-benzaldehyd $C_8H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Methylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das sich ausscheidende Reaktionsprodukt $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Man trägt die aus Alloxan und Methylanilin erhältliche Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3775) in 155° heiße Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 57—58° (G. & Co.), 60—61° (B. & S.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich in Disulfitlösung (B. & S.).

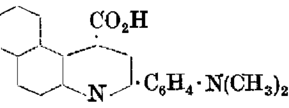
4-Dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von Dimethylanilin in Salzsäure mit Formaldehyd, gibt nach 24-stdg. Stehen 3-nitro-benzolsulfonsaures Natrium (Bd. XI, S. 68) hinzu und behandelt mit nascentem Wasserstoff (aus Eisenspänen und Salzsäure); man zerlegt die entstandene Dimethylaminobenzal-Verbindung der Metanilsäure durch Kochen der sodaalkalischen Lösung mit Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 105105; *C.* **1900** I, 239). Ein Gemisch von 30 Tln. 3-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium, 12 Tln. Dimethylanilin, 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 7,5 Tln. 40%igem Formaldehyd in 1200 Tln. Wasser wird elektrolytisch reduziert, die dadurch gebildete Dimethylaminobenzal-Verbindung wird durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in Metanilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd gespalten (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). Man läßt auf Dimethylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das hierbei sich abscheidende Reaktionsprodukt $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Man läßt auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung Formaldehyd, eine Sulfonsäure des p-Toluidins und Kaliumdichromat oder Kupferchlorid einwirken und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Sodalösung (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Man gibt zu einer erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40%iger Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure 5 g salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin, filtriert nach Beendigung der Reaktion das ausgeschiedene salzsaure Salz des N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylen-

diamins (S. 34) ab, setzt aus diesem durch Kochen mit verd. Alkalilauge die Base in Freiheit und behandelt diese in essigsaurer Lösung mit Formaldehyd, wodurch 4-Dimethylamino-benzaldehyd abgespalten wird (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 858; vgl. BENDER, *B.* **28**, 110; MÖHLAU, *B.* **31**, 2252). Entsteht aus Trichlormethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628) durch Erhitzen mit wäßrigem (KNÖFLER, BOESSNECK, *B.* **20**, 3194) oder alkoholischem (BOESSNECK, *B.* **18**, 1520; **19**, 367) Alkali. Bei mehrstündigem Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Eisessig auf dem Wasserbade (WEIL, *B.* **27**, 3317). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1916) mit Äther oder Petroläther im geschlossenen Rohr auf 200° oder mit Dimethylanilin auf 180° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3492). Man trägt die aus Alloxan und Dimethylanilin erhältliche Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 3775) in 155° heiße Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114).

Blättchen (aus Wasser). F: 73° (BOESS., *B.* **18**, 1520), 74° (WEIL). Kp_{17}: 176—177° (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1733). Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in Säuren (BOESS., *B.* **18**, 1520). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2111.

4-Dimethylamino-benzaldehyd zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Dimethylanilin und Formaldehyd (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1733). Bildet beim Kochen seiner alkoh. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd einen Silberspiegel (BOESSNECK, *B.* **18**, 1520). Bei der Oxydation von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entstehen geringe Mengen 4-Dimethylamino-benzoesäure (KNÖFLER, BOESSNECK, *B.* **20**, 3194). Bei der Einw. von rauchender von nitrosen Gasen befreiter Salpetersäure unter Kühlung entsteht 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3576). Dieser entsteht auch bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (bei höchstens 10°) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 92010; *Frdl.* **4**, 141) oder von 63%iger Salpetersäure (bei 0°) (RUPE, SCHWARZ, *Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie* **3**, 400) auf die Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure. Bei der Einw. von 30% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei 170° entsteht eine Monosulfonsäure (Syst. No. 1928) (KALLE & Co., D. R. P. 95829; *Frdl.* **4**, 142). 4-Dimethylamino-benzaldehyd liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid (S. 35) (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1736). — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzyldisulfid (Bd. XIII, S. 623); bei Verwendung eines an Schwefelwasserstoff reichen Schwefelammoniums entsteht daneben die Verbindung $C_{18}H_{26}N_2S_3$ (S. 33) (MANCHOT, ZAHN, KRÄNZLEIN, *A.* **345**, 324). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Hydroxylamin entsteht 4-Dimethylamino-benzaldoxim (S. 35) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 882). 4-Dimethylamino-benzaldehyd gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (Bd. XI, S. 51) (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 365; vgl. ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 378). Reagiert in alkoh. Lösung mit sehr verd. Hydrazinlösung unter Bildung von Bis-[4-dimethylamino-benzal]-hydrazin (S. 36) (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 34). Über die Einw. von heißer wäßr. Kalilauge auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd vgl. ROUSSET, *Bl.* [3] **11**, 318; v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45** [1912], 2991; CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2423. Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 856, 870. — Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) in Gegenwart von Piperidin auf 100° entsteht 2'.4'-Dinitro-4-dimethylamino-stilben (Bd. XII, S. 1333); beim Erhitzen mit 2.4.6-Trinitrotoluol (Bd. V, S. 347) bildet sich das Additionsprodukt $C_9H_{11}ON + C_7H_5O_6N_3$ (S. 33) (F. SACHS, STEI., *B.* **37**, 1744). Tropft man zur Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure bei —3° bis 0° Acetaldehyd, so wird 4-Dimethylamino-zimtaldehyd (S. 71) gebildet (MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). 4-Dimethylamino-benzaldehyd läßt sich mit Aceton in alkoh. Lösung in Gegenwart von wenig Natronlauge zu [4-Dimethylamino-benzal]-aceton (S. 72) kondensieren (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3575). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, *C.* **1908** I, 637. Gibt in Benzol in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) [4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon (S. 127) und Bis-[4-dimethylamino-benzal]-dibenzylketon (S. 130) (MAYERHOFER, *M.* **28**, 592). Beim 2—3-stdg. Erwärmen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit wasserfreier Blausäure auf 35—40° entsteht 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril (Syst. No. 1911) (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3571). Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Malonitril (Bd. II, S. 589) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda (WALTER, *B.* **35**, 1320) oder von Piperidin (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3577) bildet sich [4-Dimethylamino-benzal]-malonitril (Syst. No. 1908). Oxalylchlorid sowie Phosgen reagieren mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzalchlorid (Bd. XII, S. 990) (STAUDINGER, *B.* **42**, 3966). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade bildet sich 4-Dimethylamino-benzaldehyd-anil (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3573). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dimethyl-

anilin entsteht Leukokrystallviolett (Bd. XIII, S. 315) (BOESSNECK, *B.* **19**, 366). 4-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert sich mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Alkohol zu [4-Dimethylamino-phenyl]-benzochinolincarbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3439) (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1742). Mischt man die warmen wäßrigen Lösungen der Hydrochloride von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin, so erhält man N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-phenylendiamin-(1.4) (BENDER, *B.* **28**, 110; MÖHLAU, NEUBERT, *B.* **28**, 326). Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit einer abgekühlten wäßrigen Lösung von 2-Amino-phenol erhält man 2-[4-Dimethylamino-benzalamino]-phenol (MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 109). Mit Anthranilsäure (Syst. No. 1889) reagiert 4-Dimethylamino-benzaldehyd unter Bildung eines roten Additionsproduktes $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (PAWLEWSKI, *B.* **41**, 2353). Auch mit der 3- oder 2-Amino-1-methyl-indol-carbonsäure-(2 oder 3) (Syst. No. 3436) bildet sich ein rotes Additionsprodukt (REIF, *B.* **42**, 3045). Läßt man auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure, so erhält man Methyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628); in ähnlicher Weise entsteht mit Äthylmagnesiumbromid Äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 636), mit Phenylmagnesiumbromid 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696), mit Benzylmagnesiumchlorid [4-Dimethylamino-phenyl]-benzyl-carbinol (Bd. XIII, S. 706), mit α-Naphthylmagnesiumbromid [4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-carbinol (Bd. XIII, S. 732) (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1742; F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 512). Bringt man 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid in Äther zur Reaktion, erhitzt nach dem Abdestillieren des Äthers das Reaktionsprodukt auf 100° und zersetzt dann mit Eis und Schwefelsäure, so erhält man Dimethylcumidin (Bd. XII, S. 1147); in ähnlicher Weise entsteht mit Äthylmagnesiumbromid N.N-Dimethyl-4-[diäthylcarbin]-anilin (Bd. XII, S. 1178), mit Phenylmagnesiumbromid 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1342) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 520).



Bei Verfütterung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd an Kaninchen treten im Harn 4-Dimethylamino-benzoesäure, 4-Methylamino-benzoesäure und Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure (Syst. No. 1905) auf (JAFFÉ, *H.* **43**, 374; *B.* **38**, 1208). Über ein bei der Einw. von salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd auf menschlichen Harn entstehendes rotes Produkt vgl. PRÖSCHER, *H.* **31**, 520.

Verwendung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782, 73126; *Frdl.* **2**, 47; **3**, 108; BAYER & Co., D. R. P. 62574, 125134; *Frdl.* **3**, 98; *C.* **1901** II, 1106; GEIGY & Co., D. R. P. 169929, 209535; *C.* **1906** I, 1722; *C.* **1909** I, 1625.

Farbenreaktionen des 4-Dimethylamino-benzaldehyds mit Phenolen und verschiedenen acyclischen, isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen: FLEIG, *Bl.* [4] **3**, 1038; mit Skatol: RACIBORSKI, *C.* **1907** I, 1595; mit Tryptophan und mit Proteinstoffen: ROHDE, *H.* **44**, 164.

Verbindung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_9H_{11}ON + C_7H_5O_6N_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 60°; wird von Mineralsäure zerlegt (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1745).

Hydrochlorid des 4-Dimethylamino-benzaldehyds $C_9H_{11}ON + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (STAUDINGER, *B.* **42**, 3980). — Krystalle. F: 107—109°. Zerfällt in Wasser unter Rückbildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd.

Verbindung $C_{18}H_{26}N_2S_3$. *B.* Neben 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzyldisulfid (Bd. XIII, S. 623) aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und schwefelwasserstoffreichem alkoholischem Schwefelammonium (MANCHOT, ZAHN, KRÄNZLEIN, *A.* **345**, 325). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 162°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-anil, [4-Dimethylamino-benzal]-anilin $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3573). Beim 2-stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoylameisensäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 180° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3492). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 100°; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe (F. S., L.). Färbt Wolle in essigsaurer Lösung grünlichgelb (F. S., L.).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-nitro-anil], N-[4-Dimethylamino-benzal]-4-nitro-anilin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 699) und 4-Nitro-anilin in Normalsalzsäure auf dem Wasserbade (GUYOT, GRANDERYE, *C. r.* **134**, 550). Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Nitro-anilin (GU., GR.). — Orangefarbige Plättchen. F: 198—199°. — Hydrochlorid. Violette Nadeln. F: 193°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-p-tolylimid, [4-Dimethylamino-benzal]-p-toluidin $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3573). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-oxy-anil], 2-[4-Dimethylamino-benzalamino]-phenol $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol durch 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in Wasser (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. für Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-methoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-o-anisidin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3574). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-oxy-anil], 4-[4-Dimethylamino-benzalamino]-phenol $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-phenol (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. für Farbenindustrie* **5**, 409; *C.* **1907** I, 108). — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 265°. Unlöslich in indifferenten Mitteln. In konz. Schwefelsäure hellgelb löslich.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-methoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-p-anisidin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Anisidin (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3574). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 138—140°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-äthoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-p-phenetidin $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenetidin (F. SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3575). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146° (F. S., L.). Über das Auftreten verschiedener Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1425.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-oxy-naphthyl-(1)]-imid, 1-[4-Dimethylamino-benzalamino]-naphthol-(2) $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. für Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Gelbe Blättchen (aus Toluol). F: 109°. Sehr zersetzlich. In konz. Schwefelsäure dunkelorange löslich.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-oxy-naphthyl-(1)]-imid, 4-[4-Dimethylamino-benzalamino]-naphthol-(1) $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) (M., A., *Ztschr. für Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 199°. In konz. Schwefelsäure hellorange löslich.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-amino-anil], N-[4-Dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 699) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (GUYOT, GRANDERYE, *C. r.* **134**, 551). — Hellgelbe Krystalle. In Eisessig rot löslich.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{17}H_{21}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben wenig N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin, beim Versetzen einer heißen Lösung von 50 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) und 50 g Dimethylanilin in 300 g Salzsäure (D: 1,17) mit 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677); beim Erkalten scheidet sich nur das salzsaure Salz des N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamins (S. 35) aus (MÖHLAU, FRITZSCHE, *B.* **26**, 1041; BENDER, *B.* **28**, 109; MÖ., NEUBERT, *B.* **28**, 326; vgl. ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 858). Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von 3 g salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2,7 g salzsaurem 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (BE., *B.* **28**, 111; vgl. MÖ., *B.* **31**, 2253). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 229° (MÖ., FR.), 229—230° (BE., *B.* **28**, 111). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (MÖ., FR.). Unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol (MÖ., FR.). In konz. Schwefelsäure hellgelb löslich (MÖ., ADAM, *C.* **1907** I, 108). Färbt sich beim Liegen an salzsäurehaltiger Luft rot (MÖ., *B.* **31**, 2253). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstehen Dimethyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 902) und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (MÖ., FR.). Das salzsaure Salz zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-dimethylanilin (BE., *B.* **28**, 110; MÖ., *B.* **31**, 2253), doch bleibt die Spaltung unvollständig (U., FR.). Die Abspaltung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd aus N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-phenylendiamin erfolgt vollständig beim Kochen der essigsauren Lösung mit 40%igem Formaldehyd oder beim Versetzen der auf 0° abgekühlten salzsauren Lösung mit wäßr. Natriumnitrit (U., FR.). —

$C_{17}H_{21}N_3 + 2\,HCl$. Tafeln oder Prismen (aus verdünnter Salzsäure), die im auffallenden Lichte schwärzlich-grün, im durchfallenden tiefrot erscheinen; färbt tannierte Baumwolle bräunlichrot (Mö., *B.* **31**, 2253).

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{24}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2C_6H_4$. *B.* Entsteht neben N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin beim Versetzen eines siedenden Gemisches aus 50 g Dimethylanilin und 300 g Salzsäure (D: 1,17) mit 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) (Möhlau, Fritzsche, *B.* **26**, 1038; Bender, *B.* **28**, 109; Möhlau, Neubert, *B.* **28**, 326). Man versetzt eine warme Lösung von 10 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) in 150 g Salzsäure (D: 1,17) erst mit 50 g Dimethylanilin und dann, auf einmal, mit 100 g festem salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamins aus (M., F.; B.; M., N.). Das salzsaure Salz entsteht beim Vermischen der warmen, wäßrigen Lösungen von 6 g salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2,2 g salzsaurem p-Phenylendiamin (B., *B.* **28**, 110; vgl. M., *B.* **31**, 2254). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Dimethylanilin). Schmilzt gegen 277° (B.), rasch erhitzt bei 277—278° (M., *B.* **31**, 2254). Unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Dimethylanilin (M., F.). — Zerfällt bei der Destillation unter partieller Verkohlung in p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-toluidin (M., F.). Chlorkalk erzeugt Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) (M., F.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstehen p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-toluidin (M., F.). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin (B.; M.). — $C_{24}H_{26}N_4 + 2\,HCl + H_2O$. Hellrote Nädelchen (M., F.). — $C_{24}H_{26}N_4 + 2\,HCl + 5\,H_2O$. Braunrote, stahlblaue Nadeln (M., F.); färbt tannierte Baumwolle rötlichbraun (M.).

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-benzidin $C_{30}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Beim Kochen von Hydrazobenzol (Syst. No. 1950) in Eisessiglösung bei Gegenwart von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (F. Sachs, Whittaker, *B.* **35**, 1435). Beim Kochen von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in alkoh. Lösung (F. S., W.). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 318°.

4.4'.4''-Tris-[4-dimethylamino-benzalamino]-triphenylmethan, N.N'.N''-Tris-[4-dimethylamino-benzal]-paraleukanilin $C_{46}H_{46}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_3CH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Paraleukanilin (Bd. XIII, S. 313) in siedendem absolutem Alkohol mit 3 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (O. Fischer, Fritzen, Eilles, *J. pr.* [2] **79**, 566). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform-Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit stark gelber Farbe. Färbt sich am Licht tiefgelb.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid $C_{27}H_{33}N_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur (Sachs, Steinert, *B.* **37**, 1736). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 193°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit dunkelgrüner Farbe, die bei schwachem Erwärmen in blaugrün übergeht. Beim Kochen oder längeren Stehen dieser gefärbten Lösungen tritt

I. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC<\underset{N}{\overset{N}{}}>CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Ring: $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC$—N—$CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ / $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC$—N—$CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$) (?)

II. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{=}N{-}C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ / $N{=}C{-}N$ / $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

Entfärbung unter Zerfall des Produktes in 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Ammoniak ein. — Liefert durch 6-stdg. Erwärmen auf 150—160° 2.3.5.6-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-pyrazintetrahydrid (?) (Formel I) (Syst. No. 3767) und Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-kyaphenin (Formel II) (Syst. No. 3988). — $C_{27}H_{33}N_5 + 3\,HCl$. Gelb. F: 264—265°. — Oxalat. F: 140—145°. — Pikrat $C_{27}H_{33}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Färbt sich bei 160—170° grün; schmilzt gegen 213°.

4-Dimethylamino-benzaldoxim $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 10 g 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und eine konzentrierte wäßrige Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Natriumcarbonat 2 Stdn. auf dem Wasserbade und fällt mit Wasser (Bresler, Friedemann, Mai, *B.* **39**, 882). Beim Kochen von N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin, salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (Ullmann, Frey, *B.* **37**, 860). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 144° (Knöfler, Boessneck, *B.* **20**, 3195). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol (U., Frey). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid und Natriumäthylat: Goldschmidt, *Z. El. Ch.* **14**, 581. — Liefert mit Benzoldiazoniumsalz in ätzalkalischer Lösung eine Verbindung $C_{24}H_{28}O_2N_6$ (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (B., Frie., M., *B.* **39**, 882; *A.* **353**, 234).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{14}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol mit Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 525). — Gelbe Blättchen (aus 96%igem Alkohol). Schmilzt bei 224° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und 50%iger Essigsäure, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge.

Bis-[4-dimethylamino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzaldazin, symm. Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Beim Versetzen einer sehr verd. Lösung von Hydrazinsulfat und Soda mit einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 34). — F: 250—253° (Zers.) (VORLÄNDER, *B.* **39**, 808). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig das Phenylhydrazon des 4-Dimethylamino-benzaldehyds (K.).

4-Äthylamino-benzaldehyd $C_9H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Äthylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das hierbei sich abscheidende Reaktionsprodukt $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578, 105105; *C.* **1899** II, 927; **1900** I, 239). Man versetzt eine kalte salzsaure Lösung von Benzidin mit Kaliumchromatlösung und fügt sodann, ohne zu filtrieren, eine salzsaure, mit Formaldehyd versetzte Lösung von Äthylanilin hinzu; hierbei scheidet sich ein Kondensationsprodukt aus 4-Äthylamino-benzaldehyd und Benzidin aus, das durch Kochen mit Mineralsäure in die Komponenten gespalten werden kann (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Durch Erhitzen einer wäßr. Aufschlämmung von N-[4-Äthylamino-benzal]-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) mit 10%iger Natronlauge (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 858). Durch Eintragen der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}{>}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3775) in Schwefelsäure (D: 1,8), die auf 160° erwärmt ist (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 79° (U., F.), 81—82° (B. & S.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, löslich in siedendem Ligroin und heißem Wasser (U., F.; B. & S.). Aus der Lösung in Disulfit wird der Aldehyd durch Soda regeneriert (B. & S.).

4-Äthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-äthylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{17}H_{21}N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylanilin in salzsaurer Lösung, 40%iger Formaldehydlösung und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in der Wärme (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 857). — Hydrochlorid. Rote Nadeln.

4-Äthylamino-benzaldoxim $C_9H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 118°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin; leicht in Natronlauge (U., F., *B.* **37**, 858).

4-Methyläthylamino-benzaldehyd $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 4-Methyläthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Formaldehydlösung (U., F., *B.* **37**, 862). — Krystalle. F: 14°. Kp_{20}: 180°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser.

4-Methyläthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-methyläthylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{18}H_{23}N_3 = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Methyläthylanilin mit Formaldehydlösung und Salzsäure und trägt in die Lösung salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin ein (U., F., *B.* **37**, 861). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 216°. Leicht löslich in Benzol und Dimethylanilin, schwer in siedendem Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird.

4-Diäthylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Trichlormethyl-[4-diäthylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628) mit alkoh. Kali (BOESSNECK, *B.* **19**, 369). Beim Erhitzen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] in Eisessiglösung mit Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 860). Man trägt die aus Alloxan und Diäthylanilin erhältliche Verbindung $OC{<}{}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}{>}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 3775) in konz. Schwefelsäure von 155° ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 41° (BOESSNECK; U., F.). Kp_7: 174° (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 524). — Leicht löslich in den üblichen Solvenzien (U., F.). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 169929, 209535; *C.* **1906** I, 1722; **1909** I, 1625.

4-Diäthylamino-benzaldehyd-anil, [4-Diäthylamino-benzal]-anilin $C_{17}H_{20}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 526). — Eigelbe Schuppen (aus

Petroläther). F: 108—109°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Petroläther, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

4 - Diäthylamino - benzaldehyd - [4 - dimethylamino - anil], N.N - Dimethyl-N' - [4 - diäthylamino-benzal] - p - phenylendiamin $C_{19}H_{25}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einrühren von 50 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in die heiße Lösung von 50 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) und 26,6 g Diäthylanilin in 130 g konz. Salzsäure (MÖHLAU, *B.* **31**, 2253; vgl. auch ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 860). — Gelbe Nädelchen oder dunkelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 136° (U., F.), 140—141° (M.); unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Äthylalkohol (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd in Eisessiglösung 4-Diäthylamino-benzaldehyd (U., F.). — Hydrochlorid. Rote prismatische Krystalle mit stahlblauem Glanz (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit orangegelber bis gelber Farbe (M.).

N.N'-Bis-[4-diäthylamino-benzal]-p-phenylendiamin $C_{28}H_{34}N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2C_6H_4$. *B.* Aus 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin und 53 g Diäthylanilin in 65 g heißer konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von 5,9 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) (MÖHLAU, *B.* **31**, 2255). — Goldgelbe Nadeln (aus Dimethylanilin). F: 206,5—207,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Dimethylanilin, unlöslich in Wasser und Benzol, sonst schwer löslich. — $C_{28}H_{34}N_4 + 2HCl + 7H_2O$. Stahlblau glänzende, rote Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-Diäthylamino-benzaldoxim $C_{11}H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von N.N-Dimethyl-N'-[4-diäthylamino-benzal]-p-phenylendiamin und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 861). — F: 93°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

4 - Diäthylamino - benzaldehyd - semicarbazon $C_{12}H_{18}ON_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd in Alkohol mit Semicarbazid (Bd. III, S. 98) und Kaliumacetat in Wasser (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 525). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 214° (korr.) (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Natronlauge.

4 - Diäthylamino - benzaldehyd - thiosemicarbazon $C_{12}H_{18}N_4S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd in Alkohol und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Thiosemicarbazid (Bd. III, S. 195) (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2167). — Gelbe, vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und siedenden Alkalien.

4-Anilino-benzaldehyd $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das dabei entstehende Reaktionsprodukt $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ durch Kochen mit verd. Essigsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Gelbe, glasige Masse, die bei 70° ein Öl bildet. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol, sehr wenig selbst in heißem Wasser.

4-Methylanilino - benzaldehyd $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Bleibt in der Kälte zähflüssig.

4-Äthylanilino-benzaldehyd $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Äthyldiphenylamin (Bd. XII, S. 181) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Bleibt in der Kälte zähflüssig.

4-Benzylamino-benzaldehyd $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin.

4-Methylbenzylamino-benzaldehyd $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ durch Kochen mit verd. Natronlauge (GEIGY & Co.,

D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Prismen. F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Benzin.

4-Äthylbenzylamino-benzaldehyd $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man läßt auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ durch Kochen mit verd. Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Öl, das unter 0° erstarrt.

N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CHO$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\overset{}{<}_{O}\overset{}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ s. Syst. No. 4194.

4-Acetamino-benzaldehyd $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2003; ULLMANN, GRETHER, *C.* **1903** I, 883; vgl. RUPE, SIEBEL, *C.* **1906** II, 1324). — Weiße Nadeln. F: 153° (U., GR.), 154,5—155° (G., H.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (R., SIE.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462). — Liefert beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure oder wenig Eisessig mit Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 90). Gibt mit Aceton und $^1/_2$%iger Natronlauge 4-Acetamino-benzalaceton (S. 72) (RU., SIE.).

4-Acetamino-benzaldoxim $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2004). — Blättchen (aus Wasser). F: 205—206°.

Substitutionsprodukte des 4-Amino-benzaldehyds.

2-Chlor-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von in alkoholisch-wäßrigem Alkali oder in rauchender Schwefelsäure gelöstem Schwefel auf 2-Chlor-4-nitro-toluol (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 137). — Gelbliche Nadeln. F: 147°.

2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Man läßt auf N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) in konz. Salzsäure 40%ige Formaldehydlösung und salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin einwirken, fällt mit Soda und kocht die erhaltene gelbe Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot C_6H_4.N(CH_3)_2$ in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig mit Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 864). Durch Kondensation von Chloralhydrat mit N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin, Spalten mit alkoh. Kali und Reinigung durch die Disulfitverbindung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 88338; *Frdl.* **4**, 193). Eine Lösung von 25 kg 3-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium und 10 kg N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin in 90 kg Salzsäure und 300 l Wasser wird bei 40° mit 5 kg 40%igem Formaldehyd und 15 kg Gußeisenspänen behandelt; die in rotgelben Kryställchen abgeschiedene Verbindung wird in Soda gelöst und durch Kochen mit Natronlauge in Chlordimethylamino-benzaldehyd und Metanilsäure gespalten (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 82° (A.-G. f. A., D. R. P. 88338; U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in siedendem Wasser (U., F.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (A.-G. f. A., D. R. P. 88338). — Gibt mit neutralen Sulfiten unter Druck erhitzt 4-Dimethylamino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (A.-G. f. A., D. R. P. 107918; *C.* **1900** I, 1113). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: A.-G. f. A., D. R. P. 88338, 90771; *Frdl.* **4**, 193, 194; G. &. Co., D. R. P. 198729; *C.* **1908** II, 123.

2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyd $C_9H_{10}ONCl = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion eines Gemisches von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 604) und Formaldehyd in saurer Lösung und Zersetzung des entstandenen Produktes (GEIGY & Co, D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Gelbliche Nädelchen. F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol.

2-Chlor-4-diäthylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{14}ONCl = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Öl. Leicht löslich in konz. Salzsäure (G. & Co., D. R. P. 105103). — Kondensation mit aromatischen o-Oxycarbonsäuren zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 198729; *C.* **1908** II, 123.

2.6-Dichlor-4-amino-benzaldehyd $C_7H_5ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CHO$. *B.* Analog derjenigen des 2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyds (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I,

238). — Nadeln, welche durch konz. Salzsäure orangefarben werden und beim Erhitzen sich mit gelber Farbe lösen. Schmilzt bei rascher Erhitzung bei 203—205°; beim schwachen Erhitzen erfolgt Bildung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

2.6-Dichlor-4-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_9ONCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. *B.* Analog derjenigen des 2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyds (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Nadeln. F: 167°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

2-Nitro-4-amino-benzaldoxim $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 265) mit wäßr. Schwefelammoniumlösung auf dem Wasserbade (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1234, 2705). — Orangegelbe Nadeln (aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser). F: 177—178° (SA., KE., *B.* **35**, 1234). — Durch Reduktion entsteht 2.4-Diamino-benzaldoxim (SA., KE., *B.* **35**, 2705). Liefert beim Erhitzen mit Ferrichlorid in Gegenwart von Salzsäure im Wasserdampfstrom 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 261) (SA., KE., *B.* **36**, 3300; SA., D.R.P. 149748; *C.* **1904** I, 909), mit Ferrisulfat und konz. Bromwasserstoffsäure im Wasserdampfstrome 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) (SA., SICHEL, *B.* **37**, 1867).

2-Nitro-4-acetamino-benzaldoximacetat $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2715). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol.

2-Nitro-4-amino-benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_3N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man löst 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim in 50%iger Essigsäure und erhitzt mit salzsaurem Semicarbazid (Bd. III, S. 98) und Natriumacetat (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 2715). — Rotes Krystallpulver (aus Wasser). Wird gegen 220° gelb, über 330° schwarz, ohne zu schmelzen.

3-Nitro-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (s. u.) mit sehr verd. Natronlauge oder besser mit konz. Salzsäure (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 92). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190,5—191°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Behandlung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit rauchender, von nitrosen Gasen befreiter Salpetersäure unter Kühlung (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3577). Durch Nitrieren von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 10° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 92010; *Frdl.* **4**, 141). Man löst 1 Tl. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt bei 0° ein Mol.-Gew. 63%iger Salpetersäure hinzu (RUPE, SCHWARZ, *Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie* **3**, 400; *C.* **1905** I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (A.-G. f. A.), 103—105° (SA., L.), 104° (R., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in heißem Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SA., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung 3-Nitro-4-monomethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1029).

Oxim $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1030). — Orangefarbene Prismen. F: 132°. Ziemlich löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Man kocht eine Verreibung von salzsaurem 4-Amino-benzaldehyd und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid und nitriert das hierbei erhaltene Acetylierungsprodukt in konz. Schwefelsäure oder in wenig Eisessig mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 90). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Löslich in warmem Alkohol, heißem Wasser, schwer löslich in Äther; löslich in verd. Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Längeres Erwärmen mit verd. Natronlauge liefert 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd; kurzes Erwärmen mit sehr verd. Natronlauge oder besser mit konz. Salzsäure ergibt 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170° entsteht 3-Nitro-4-amino-zimtsäure (Syst. No. 1906).

Oxim $C_9H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd durch Oximierung (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 91). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldehyd $C_9H_9O_3N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 10° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 90382; *Frdl.* **4**, 141; ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 865). — Braungelbe Blätter (aus Alkohol). F: 122—123° (A.-G. f. A.), 125° (U., F.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig (U., F.), ziemlich löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in heißem Ligroin (A.-G. f. A.).

6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldehyd - anil, [6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzal] - anilin $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-3-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin und Alkohol (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 865). — Ziegelrote Nadeln. F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit orangegelber Farbe, unlöslich in Ligroin.

6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldoxim $C_9H_{10}O_3N_3Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Orangerote Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 178°; leicht löslich in Alkohol und Benzol mit orangegelber Farbe, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin; die Lösung in verd. Natronlauge ist rot (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 865).

2.6-Dinitro-4-amino-benzaldoxim $C_7H_6O_5N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-benzaldoxim mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung (SACHS, EVERDING, *B.* **36**, 961). — Krystalle (aus Wasser). F: 243°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

3.5 (?)-Dinitro-4-amino-benzaldehyd $C_7H_5O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CHO$[1]. *B.* Bei der Nitrierung von [4-Amino-benzal]-anilin in konz. Schwefelsäure durch Salpeterschwefelsäure bei höchstens 5—6° (WALTHER, BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 537; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 89244; *Frdl.* **4**, 140). — Gelbe Spieße (aus Aceton oder Alkohol). F: 168° (W., B.), 170° (K. & Co.).

Derivate eines Schwefelanalogons des 4-Amino-benzaldehyds.

4-Amino-benzaldehyd-bis-[4-amino-phenyl]-mercaptal, 4 - Amino - benzal - bis - [4-amino-phenylsulfid] $C_{19}H_{19}N_3S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot C_6H_4\cdot NH_2)_2$. *B.* Das Trishydrochlorid entsteht aus 4-Nitro-benzaldehyd-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptal (Bd. VII, S. 270) in Eisessig mit Zinn und konz. Salzsäure (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2272). — Die freie Base ist unbeständig. — $C_{19}H_{19}N_3S_2 + 3\,HCl$. Nadeln.

4-Acetamino-benzaldehyd-bis-[4-acetamino-phenyl]-mercaptal, 4-Acetamino-benzal-bis-[4-acetamino-phenylsulfid] $C_{25}H_{25}O_3N_3S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd-bis-[4-amino-phenyl]-mercaptal und Essigsäureanhydrid (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2272). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 241°.

2.4-Diamino-benzaldehyd und seine Derivate.

2.4-Diamino-benzaldehyd $C_7H_8ON_2 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CHO$. Vgl. dazu die Verbindung $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH\cdot OH\\ |\\ NH\end{smallmatrix}$ (?) (Bd. VII, S. 265).

2.4 - Diamino - benzaldoxim $C_7H_9ON_3 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 265) in alkoh. Lösung mit wäßr. Schwefelammonium (SACHS, KEMPF, *B.* **35**, 1235). — Hellgelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 199° bis 200°. Löslich in kalten, verdünnten Säuren.

2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{16}ON_2 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Man kondensiert N.N.N'.N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) mit Chloral und kocht das Kondensationsprodukt mit Natronlauge (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 97). — In geringer Menge beim Erwärmen der aus Alloxan und Tetramethyl-m-phenylendiamin erhältlichen Verbindung $OC{<}\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}{>}C(OH)\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 3775) mit Schwefelsäure (D: 1,8) auf 160° (S., A.). — Gelblichweiße Krystalle. Schmeckt beißend bitter. F: +8°. Kp_{14}: 203°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in Säuren. Färbt sich an der Luft dunkelgelb und verharzt. — Wird durch Erwärmen mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung und Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mit Ammoniak in 2''.4''-Bis-dimethylamino-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxy-triphenylmethan(?) (Bd. XIII, S. 845) übergeführt. — **Hydrochlorid.** Sehr hygroskopische Krystalle. —

[1]) Zur Formulierung vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DE LANGE, *R.* **45** [1926], 48.

Pikrat $C_{11}H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 161—162°, nach vorherigem Sintern bei 145°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin. — $C_{11}H_{16}ON_2 + HgCl_2$. Schwach grüngelbe tafelige Schuppen oder Nadeln (aus Wasser). F: 197° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd-hydrazon, [2.4-Bis-dimethylamino-benzal]-hydrazin $C_{11}H_{18}N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd mit alkoh. Hydrazinlösung (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 100). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 212°. Fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Essigester; löslich in verd. Säuren mit orangeroter Farbe. — Wird beim Erwärmen mit Säuren in seine Komponenten gespalten.

2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{19}ON_5 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 100). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 215°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin und Äther.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. *Aminoderivate des Acetophenons* $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

Monoaminoderivate des Acetophenons.

2-Amino-acetophenon und seine Derivate.

2-Amino-acetophenon, o-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Zinn und Salzsäure (GEVEKOHT, *B.* **15**, 2085; *A.* **221**, 326; CAMPS, *Ar.* **240**, 15, 426). In kleiner Menge auch bei der Reduktion von 2-Nitro-acetophenon mit Zinn und Eisessig (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1620). Entsteht in kleiner Menge durch Behandlung von 2-Nitro-phenylpropiolsäure (Bd. IX, S. 636) mit Ammoniumsulfid oder mit Zink und alkoh. Salzsäure und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAEYER, BLOEM, *B.* **15**, 2153), in größerer Menge beim Kochen von reiner 2-Amino-phenylpropiolsäure (Syst. No. 1907) mit Wasser (BAEYER, BLOEM, *B.* **15**, 2153). Bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. 2-Amino-phenylacetylen (Bd. XII, S. 1210) in ein Gemisch aus 4 Tln. Wasser und 12 Tln. konz. Schwefelsäure; man läßt $^1/_2$ Stde. stehen, gießt dann auf Eis, neutralisiert mit Soda, destilliert im Dampfstrome, sättigt das Destillat mit Kochsalz und schüttelt mit Äther aus (BAEYER, BLOEM, *B.* **17**, 964; vgl. KIPPENBERG, *B.* **30**, 1130). Neben 4-Amino-acetophenon durch Erhitzen von Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit verdünnter Salzsäure; man trennt 2- und 4-Amino-acetophenon durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem nur 2-Amino-acetophenon flüchtig ist (KÖHLER, D.R.P. 56971; *Frdl.* **3**, 21). Aus Methylanthranil (Syst. No. 4195) mit siedender Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **42**, 1668). — Gelbliches Öl. Riecht basisch und zugleich süßlich, in verd. Zustand jasminartig (C., *B.* **32**, 3232). Kp_{760}: 250—252°; Kp_{17}: 135° (C., *B.* **32**, 3232). Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2112. — Liefert bei der Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung neben geringen Mengen einer bei 114—115° schmelzenden farblosen Substanz Methylanthranil (Syst. No. 4195) (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3649). Wird von Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Lösung zu $\beta.\gamma$-Dioxy-$\beta.\gamma$-bis-[2-amino-phenyl]-butan (Bd. XIII, S. 816) reduziert (KI.). Beim Kochen von 2-Amino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bildet sich 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C., *B.* **32**, 3231; *Ar.* **237**, 670). Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Zinkchlorid auf 230° entstehen kleine Mengen von 4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (BESTHORN, O. FISCHER, *B.* **16**, 73; vgl. O. FISCHER, *B.* **19**, 1038). Versetzt man salzsaures 2-Amino-acetophenon mit Natriumnitrit und dann mit Natriumsulfit, so entsteht das Natriumsalz der 3-Methyl-indazol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{\underset{N}{|}}>N\cdot SO_3H$ (Syst. No. 3474) (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 305, 316). — Kocht man 2-Amino-acetophenon mit wasserfreier Ameisensäure, so entsteht bei kurzer Einw. (5—10 Minuten) im wesentlichen 2-Formamino-acetophenon (S. 42) (C., *B.* **34**, 2708), bei längerer Einw. (5—6 Stdn.) dagegen 4-Methyl-2-[2-formamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (BISCHLER, BURKART, *B.* **26**, 1352; C., *B.* **34**, 2708). Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) entsteht 2-Oxy-4-methyl-3-cyan-chinolin (Syst. No. 3341) (GUARESCHI, *B.* **26** Ref., 944; C., *Ar.* **240**, 144). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, in die wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Amino-acetophenon getaucht, färbt sich beim Trocknen intensiv orangerot (BAE., BL., *B.* **15**, 2154).

Verbindung von 2-Amino-acetophenon mit Oxalsäurediäthylester $C_{22}H_{28}O_6N_2 = 2C_8H_9ON + C_6H_{10}O_4$. *B.* Durch Mischen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur (C., *B.* **34**, 2710). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Ligroin). F: 42°. Wird durch Säuren zerlegt.

Salze des 2-Amino-acetophenons. $C_8H_9ON + HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol; zersetzt sich bei 168° unter Gasentwicklung (BAE., BL., *B.* **15**, 2154). — $C_8H_9ON + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (GEVEKOHT, *B.* **15**, 2086; *A.* **221**, 326). — $C_8H_9ON + HCl + SnCl_2$. Nadeln (GE.). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (BAE., BL., *B.* **15**, 2154).

2-Amino-acetophenon-oxim $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon, 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 8—9 Mol.-Gew. Kali in Alkohol auf dem Wasserbad (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2373). Aus 3.7-Dimethyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin][1] $C_6H_4<{C(CH_3):N \atop N:C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 4492) und verd. Natronlauge (AU., v. M., *B.* **24**, 2380; AU., *B.* **29**, 1262). — Nädelchen (aus Wasser). F: 109°; sublimiert in Nädelchen; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin; beim Stehen mit einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht 3.7-Dimethyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] (Syst. No. 4492) (AU., v. M., *B.* **24**, 2374).

2-Äthylamino-acetophenon $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. 2-Amino-acetophenon mit 2 Tln. Äthylbromid im zugeschmolzenen Rohr 20 Stdn. im Wasserbad, destilliert dann das überschüssige Äthylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und destilliert die filtrierte Lösung nach Zusatz von Soda im Dampfstrom; dann schüttelt man das Destillat mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung, löst den Rückstand in verd. Schwefelsäure, fällt mit Natriumnitrit und behandelt das entstandene — nicht näher beschriebene — Nitrosoderivat mit Zinnchlorür (BAEYER, *B.* **17**, 971). Aus 2-Amino-acetophenon und Äthyljodid (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 333). — Gelbliches Öl. — Bei der Reduktion des Nitrosoderivats mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 3-Methyl-1-äthyl-indazol (Syst. No. 3474) (E. F., T.). — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (B.).

2-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acetophenon, 2-Pikrylamino-acetophenon $C_{14}H_{10}O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (WEDEKIND, *B.* **33**, 432). — Braungelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 232°.

2-Benzylamino-acetophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2 Tle. 2-Amino-acetophenon mit 1 Tl. Benzylchlorid 3 Stdn. auf dem Wasserbade, löst das Produkt in konz. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Äther + Ligroin um (BAEYER, *B.* **17**, 971). — Gelbliche Prismen. F: 79—81°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

2-Formamino-acetophenon $C_9H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Ameisensäure (CAMPS, *B.* **32**, 3232; **34**, 2708; *H.* **33**, 402). — Nadeln. F: 79°. Liefert beim Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Natronlauge 4-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114) neben etwas 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400).

2-Acetamino-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Essigsäureanhydrid (GEVEKOHT, *B.* **15**, 2086; BAEYER, BLOEM, *B.* **15**, 2154). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76—77° (G.), 76° (BAE., BL.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff (BAE., BL.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130—150° 2.4-Dimethyl-chinazolin (Syst. No. 3482) (BISCHLER, BURKART, *B.* **26**, 1350). 2-Acetamino-acetophenon, gelöst in verd. Alkohol, gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali 3.7-Dimethyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin][1] $C_6H_4<{C(CH_3):N \atop N:C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 4492) (BISCHLER, *B.* **26**, 1902). Beim Erhitzen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Natronlauge entsteht 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) als Hauptprodukt, daneben 4-Oxy-2-methyl-

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. BISCHLER, *B.* **26**, 1901; ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* **57**, 1717 und von v. AUWERS, *B.* **57**, 1723.

chinolin, 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400), 4-Methyl-2-[2-acetamino-phenyl]-chinolin und etwas 2-Amino-acetophenon (CAMPS, *B.* **32**, 3228).

2-Chloracetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid (Bd. II. S. 199) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1396) oder absol. Äther (CAMPS, *Ar.* **240**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (BI., H.; C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (BI., H.). — Wird durch siedende verdünnte alkoholische Natronlauge in 2.3-Dioxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3137) übergeführt (C.).

2-Trichloracetamino-acetophenon $C_{10}H_8O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Trichloracetylchlorid (Bd. II, S. 210) (BI., H., *B.* **26**, 1397). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

2-Acetamino-acetophenon-oxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 2 g 2-Acetamino-acetophenon mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Kaliumhydroxyd in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (AUWERS, MEYENBURG, *B.* **24**, 2378). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Äther). F: 149—150°.

2-Acetamino-acetophenon-oximacetat $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. 2-Amino-acetophenon-oxim und 2 Tln. Essigsäureanhydrid (AU., M., *B.* **24**, 2374). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 127°.

2 - Propionylamino - acetophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Propionsäureanhydrid (Bd. II, S. 242) (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1386). — Tafeln (aus Äther). F: 68° (BI., H.), 69° (CAMPS, *Ar.* **237**, 675). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (BI., H.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 150° 4-Methyl-2-äthyl-chinazolin (Syst. No. 3483) (BI., H.). Durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge werden 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114) und 4-Oxy-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) gebildet, daneben in geringer Menge 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) und 4-Methyl-2-[2-propionylamino-phenyl]-chinolin (CAMPS, *Ar.* **237**, 675).

2-Butyrylamino-acetophenon $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) auf dem Wasserbad (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1388). — Prismen (aus Ligroin). F: 52°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 150° 4-Methyl-2-propyl-chinazolin (Syst. No. 3484).

2-Isobutyrylamino-acetophenon $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen 2-Amino-acetophenon und Isobuttersäureanhydrid (Bd. II, S. 292) und einmaliges Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden (CAMPS, *Ar.* **239**, 593; vgl. BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1389). — Prismen (aus Äther). F: 50° (BI., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin (C.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 150° 4-Methyl-2-isopropyl-chinazolin (Syst. No. 3484) (BI., H., *B.* **26**, 1390). Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als Hauptprodukt 4-Oxy-2-isopropyl-chinolin (Syst. No. 3114), daneben in geringerer Menge die bei 143—144° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{13}ON$ (s. u.) und 4-Methyl-2-[2-isobutyrylamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C.).

Verbindung $C_{12}H_{13}ON$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2-Isobutyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als Nebenprodukt der Reaktion, neben 4-Oxy-2-isopropyl-chinolin und 4-Methyl-2-[2-isobutyrylamino-phenyl]-chinolin (CAMPS, *Ar.* **239**, 593). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird von heißer verdünnter Salzsäure und heißer Natronlauge nur schwer aufgenommen. Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung nicht gefärbt.

2-Benzamino-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther (CAMPS, *Ar.* **239**, 597). Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid (C.; vgl. BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1391). — Nadeln (aus Äther). F: 98°; sehr wenig löslich in Ligroin, kaltem Alkohol und Äther (BI., H.). — Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in einer Ausbeute von 50% 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) und als Nebenprodukt 4-Methyl-2-[2-benzamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C.).

2-Phenacetamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2- Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Phenacetylchlorid (Bd. IX, S. 436) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1392) oder in Äther (CAMPS, *Ar.* **239**, 602). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 79° (BI., H.), 79—80° (C.). Schwer löslich in kochendem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (BI., H.). — Liefert bei 1-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Oxy-4-methyl-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (C.).

2-Cinnamoylamino-acetophenon $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1394). — Tafeln (aus Benzol). F: 91°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol.

2-Äthoxalylamino-acetophenon, [2-Acetyl-phenyl]-oxamidsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen gleicher Teile von Oxalsäurediäthylester und 2-Amino-acetophenon auf 150—160° (CAMPS, *H.* **33**, 404; *B.* **34**, 2711). — Nadeln. F: 128°. — Beim Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Natronlauge entsteht 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3340).

N-[2-Acetyl-phenyl]-malonamidsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 11 g 2-Amino-acetophenon und 6,5 g Malonsäurediäthylester auf 170—175° (Badtemperatur), neben N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid (s. u.) und wenig 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-acetyl-anilid] (Syst. No. 3341); nur N-[2-Acetyl-phenyl]-malonamidsäure-äthylester löst sich in Äther, den ätherunlöslichen Rückstand behandelt man mit Benzol, das nur N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid löst (C., *Ar.* **240**, 141). — Prismen (aus warmem Ligroin). F: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in Ligroin. Bei der Einw. von Natrium wird ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt.

N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-acetophenon], N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid $C_{19}H_{18}O_4N_2 = CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* S. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus heißem Benzol). F: 159—160°; geht beim Schmelzen oder mit siedender alkoholischer Natronlauge in 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-acetyl-anilid] (Syst. No. 3341) über (C., *Ar.* **240**, 143).

2-Carbäthoxyamino-acetophenon, [2-Acetyl-phenyl]-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusammenbringen von 2,7 g 2-Amino-acetophenon und 1,2 g Chlorameisensäureäthylester, gelöst in je 40 ccm Äther (C., *Ar.* **239**, 601). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137).

2-Acetyl-anilinoessigsäure, N-[2-Acetyl-phenyl]-glycin $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (C., *B.* **32**, 3234). — F: 225°.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Bromessigester bei 150—160°, neben 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C., *B.* **32**, 3234). — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Skatol (Syst. No. 3070), beim Kochen mit Natriumdraht in Toluol Skatol und 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

2-Benzoylacetylamino-acetophenon $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Keto-Form) bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Enol-Formen).

Enol-Form I. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Einwirkung von Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) auf 2-Amino-acetophenon bei 140—145° (C., *Ar.* **240**, 137). — Luftbeständige Nadeln (aus warmem Ligroin). F: 74—75°. In heißem Benzol gelöst, krystallisiert die Verbindung beim Erkalten in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° mit 1 Mol.-Gew. Krystallbenzol, welche beim Verwittern an der Luft in die Enol-Form II übergehen. Mit Eisenchlorid in warmem Alkohol erfolgt violette Färbung. Geht in siedender, alkoholischer Lösung in die Ketoform über. Konz. Schwefelsäure oder siedende alkoholische Natronlauge wandelt in 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3239) um.

Enol-Form II. *B.* Aus der Enol-Form I beim längeren Stehen mit Alkohol oder beim raschen Lösen in wenig heißem Alkohol oder beim Verwittern der Krystallbenzol enthaltenden Enol-Form I (F: 65°) an der Luft (C., *Ar.* **240**, 138). — Rötliche Prismen. In warmem Äther weniger löslich als die Enolform I. F: 104°. Verhält sich gegen Eisenchlorid, konz. Schwefelsäure und alkoh. Natronlauge wie die Enol-Form I. Geht durch Lösen in heißem Benzol in die Enolform I über. Mit heißem Alkohol entsteht die Keto-Form.

Keto-Form. *B.* Beim Kochen der Enol-Form I in alkoh. Lösung (C., *Ar.* **240**, 138). — Sechsseitige Täfelchen. F: 176°. Geht beim Schmelzen oder bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder siedender alkoholischer Natronlauge in 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-chinolin über.

2-Benzylnitrosamino-acetophenon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2-Benzylamino-acetophenon (S. 42) in verdünnter Schwefelsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und krystallisiert das erhaltene Produkt

aus Äther + Ligroin um (BAEYER, *B.* **17**, 972). — Nadeln. F: 54—55°. Liefert beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure indigoähnliche Produkte.

5-Brom-2-acetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von 2-Acetamino-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Brom, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag nach dem Waschen mit schwefliger Säure aus Alkohol um (BAEYER, BLOEM, *B.* **17**, 965). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

ω.ω-Dichlor-5-brom-2-amino-acetophenon $C_8H_6ONCl_2Br = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Kochen von 5.ω.ω-Tribrom-2-acetamino-acetophenon (s. u.) mit konz. Salzsäure (BA., BL., *B.* **17**, 967). — Hellorangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 110—120°. Sublimiert größtenteils unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

5.ω.ω-Tribrom-2-amino-acetophenon $C_8H_6ONBr_3 = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Beim Kochen von 5 g 5.ω.ω-Tribrom-2-acetamino-acetophenon mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°); man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (BA., BL., *B.* **17**, 967). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln. — Kocht man 5.ω.ω-Tribrom-2-amino-acetophenon mit verdünnter Natronlauge und schüttelt die erhaltene Lösung mit Luft, so scheidet sich beim Erkalten 5.5'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) aus und nach dem Ansäuern der Flüssigkeit läßt sich durch Äther 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206) ausziehen.

5.ω.ω-Tribrom-2-acetamino-acetophenon $C_{10}H_8O_2NBr_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Man läßt trockne Bromdämpfe 5 Tage auf trocknes, mit etwas Jod versetztes 2-Acetamino-acetophenon einwirken, wäscht das Produkt mit schwefliger Säure, löst es in Chloroform und fällt mit Alkohol (BA., BL., *B.* **17**, 966). — Gelbliche Körner. Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. — Liefert mit Kaliumpermanganat 5-Brom-isatin. Verhält sich gegen Natronlauge wie 5.ω.ω-Tribrom-2-amino-acetophenon.

3-Amino-acetophenon und seine Derivate.

3-Amino-acetophenon, m-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* **10**, 1714; ENGLER, *B.* **11**, 932; CAMPS, *Ar.* **240**, 13) oder mit Zink und Salzsäure in Alkohol (HUNNIUS, *B.* **10**, 2009) oder mit Eisen und Essigsäure (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **34**, 3522) oder mit alkoh. Ammoniumsulfid (R., BR., v. Z.) oder endlich bei elektrolytischer Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersulfat an Kupferkathoden oder in ammoniakalischer Lösung an Nickelkathoden (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 430). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). F: 99,5° (R., BR., v. Z.), 96,5° (C.). Kp: 289° bis 290° (C.). Schwerer flüchtig mit Dampf als 2-Amino-acetophenon (C.). Schwache Base (EN.). — $C_8H_9ON + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser teilweise unter Abscheidung der freien Base (EN.).

3-Dimethylamino-acetophenon $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 14 g 3-Amino-acetophenon mit 36 g Methyljodid und 35 g Soda in 350 ccm Wasser (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **34**, 3524). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 42—43°. Kp_{13}: 148°. — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Nadeln.

3-Dimethylamino-acetophenon-oxim $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Dimethylamino-acetophenon und einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (R., BR., v. Z., *B.* **34**, 3524). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

3-Dimethylamino-acetophenon-jodmethylat, Trimethyl-[3-acetyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{16}ONI = (CH_3)_3NI\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-acetophenon mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (R., BR., v. Z., *B.* **34**, 3524). — Tafeln (aus Wasser). F: 200—201°.

3-Acetamino-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von in Eisessig gelöstem 3-Amino-acetophenon mit Essigsäureanhydrid (R., BR., v. Z., *B.* **34**, 3523). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 128—129°.

3-Acetamino-acetophenon-oxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 5 g 3-Acetamino-acetophenon und einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin (R., Br., v. Z., *B.* **34**, 3523). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 192—194°.

5-Nitro-3-amino-acetophenon $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert 10 g 3.5-Dinitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) mit 27 g wasserfreiem Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (Berend, Heymann, *J. pr.* [2] **69**, 471). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—158°.

6-Nitro-3-dimethylamino-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 6 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser in eine Lösung von 18 g schwefelsaurem 3-Dimethylamino-acetophenon in 26 g Schwefelsäure und 160 ccm Wasser in der Kälte und Zutropfen einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser (Rupe, Braun, v. Zembrzuski, *B.* **34**, 3525). — Gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex (aus verd. Alkohol). F: 149—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

$\alpha.\alpha$-Bis-äthylsulfon-α-[3-amino-phenyl]-äthan $C_{12}H_{19}O_4NS_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Bis-äthylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Posner, *B.* **35**, 2354). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 136—138°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkali unverändert fällbar.

$\alpha.\alpha$ - Bis - phenylsulfon - α - [3 - amino - phenyl] - äthan $C_{20}H_{19}O_4NS_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Bis-phenylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (P., *B.* **35**, 2354). — Gelbes sandiges Pulver (aus Alkohol). F: 158—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löslich in Säuren.

$\alpha.\alpha$ - Bis - benzylsulfon - α - [3 - amino - phenyl] - äthan $C_{22}H_{23}O_4NS_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha$-Bis-benzylsulfon-α-[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (P., *B.* **35**, 2354). — Gelbes sandiges Pulver (aus Alkohol). F: 180—182°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Säuren.

4-Amino-acetophenon und seine Derivate.

4-Amino-acetophenon, p-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Zinn und Salzsäure (Drewsen, *A.* **212**, 162). Man kocht 4—5 Stdn. 2 Tle. Anilin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Zinkchlorid und behandelt das Produkt mit siedender konz. Salzsäure (Klingel, *B.* **18**, 2688). Man kocht 8 Stdn. ein äquimolekulares Gemisch von Acetanilid, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid, gießt in kochendes Wasser und stumpft den größten Teil der Säure durch Natronlauge ab; der nach dem Erkalten auskrystallisierte Niederschlag wird 4 Stdn. mit konz. Salzsäure gekocht, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und durch Wasserdampf das freie Anilin entfernt; man zieht den Rückstand mit Äther aus, verdunstet den ätherischen Auszug und destilliert den Rückstand im Vakuum (Rousset, *Bl.* [3] **11**, 320). Man behandelt Acetanilid in Schwefelkohlenstoff mit Acetylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und zersetzt das entstandene 4-Acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (Kunckell, *B.* **33**, 2641; D. R. P. 105199; *C.* **1900** I, 240). Man erhitzt Acetanilid mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure; man trennt das erhaltene Gemisch von 2- und 4-Amino-acetophenon durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem nur 2-Amino-acetophenon flüchtig ist (Köhler, D. R. P. 56971; *Frdl.* **3**, 21). — Krystalle (aus Wasser). F: 106° (D.). Kp: 293° bis 295° (Kl.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther (Kl.). Absorptionsspektrum: Baly, Marsden, *Soc.* **93**, 2111. — Liefert mit Bromwasserstoffsäure im Druckrohr bei 200—210° Anilin (Koenigs, *J. pr.* [2] **61**, 26). Gibt mit 40%iger Formaldehydlösung in Alkohol N.N'-Methylen-bis-[4-amino-acetophenon] (S. 47) (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 396; vgl. auch Goldschmidt, *Ch. Z.* **27**, 246). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung 4-Benzalamino-acetophenon (S. 47), mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Alkali 4-Benzalamino-ω-benzal-acetophenon (S. 116) (Sch., H., *B.* **37**, 391). Mit 4 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester und Natriumdraht entsteht N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzoylbrenztrauben-

säure-äthylester] (Syst. No. 1917) (Bülow, Nottbohm, *B.* **36**, 2699). 4-Amino-acetophenon gibt mit äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbade N-[4-Acetyl-phenyl]-β-[4-acetyl-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———————}C:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH\text{—}N(C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 3221), in Eisessig daneben 2-Phenyl-6-acetyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) (Borsche, *B.* **41**, 3892). Gibt mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in heißer wäßriger Lösung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-acetyl-anil]-(4) bezw. 4-[4-Acetyl-anilino]-naphthochinon-(1.2) (S. 48) (Sachs, Berthold, Zaar, *C.* **1907** I, 1129). — Physiologische Wirkung: Hildebrandt, *A. Pth.* **53**, 87. — $C_8H_9ON + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kl.). — $2C_8H_9ON + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kl.). — Oxalat $2C_8H_9ON + C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Kl.). — Salz der d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) $2C_8H_9ON + C_{10}H_{16}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 108°; leicht löslich in Alkohol, Aceton; $[\alpha]_D^{21}$: +12,2° (in Chloroform; p = 5) (Hilditch, *Soc.* **95**, 337). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Kl.).

4-Amino-acetophenon-oxim $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Münchmeyer, *B.* **20**, 512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°.

Methyl-[4-amino-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[4-amino-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{18}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon mit Hydrazinsulfat und Soda (Knöpfer, *M.* **30**, 37). — Gelbe Krystalle. F: 166°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 4-Amino-acetophenon-phenylhydrazon (Syst. No. 2064).

4-Methylamino-acetophenon $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Methyljodid im Druckrohr bei 100°; man zerlegt das Produkt durch Silberoxyd und destilliert die freie Base (Klingel, *B.* **18**, 2694; vgl. Weil, *M.* **29**, 906 Anm. 2). — Blättchen (aus Wasser). F: 58—59°; leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (K.).

4-Dimethylamino-acetophenon $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β(?)-Brom-4-dimethylamino-zimtsäure $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CBr:CH\cdot CO_2H$(?) (Syst. No. 1906) mit alkoh. Kalilauge (Weil, *M.* **29**, 905). Aus 4-Amino-acetophenon mit Dimethylsulfat oder Methyljodid (W.). — Farblose Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 103°. Mit Wasserdampf flüchtig. Zerfließt in Alkohol oder Äther.

4-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acetophenon, 4-Pikrylamino-acetophenon $C_{14}H_{10}O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (Wedekind, *B.* **33**, 432). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 162—163°.

N.N'-Methylen-bis-[4-amino-acetophenon] $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon in Alkohol und 40%iger Formaldehydlösung (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 396). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-acetophenon] $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Chloral in siedendem Toluol (Wheeler, Jordan, *Am. Soc.* **31**, 942). — Rechtwinkelige Platten (aus verd. Alkohol). F: 162°. Löslich in Alkohol und Benzol.

4-Benzalamino-acetophenon $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Benzaldehyd in Alkohol (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 392). — Farblose Nadeln. F: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Salicylalamino-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Alkohol (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 395). — Orangegelbe Nadeln. F: 116°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

4-[4-Oxy-benzalamino]-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und 4-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart alkoh. Kalilauge (Sch., H., *B.* **37**, 395). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 209°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Staudinger, Kon, *A.* **384**, 110.

4-Anisalamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 360; *B.* **40**, 1431.

4-[4-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419.

4-[4-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-acetophenon, 4-Vanillalamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) in Alkohol (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 396). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Wird durch Alkalien in eine gleichschmelzende rote Form verwandelt.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-acetyl-anil]-(4) bezw. 4-[4-Acetyl-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\text{———————}C\cdot OH\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\text{———————}CO\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in heißer wäßriger Lösung (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907 I**, 1129). — Rosarote Tafeln (aus viel Alkohol). F: 235—240°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigester. Löslich in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

4-Acetamino-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (KLINGEL, *B.* **18**, 2691). Durch Einw. von Acetylbromid auf Acetanilid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KUNCKELL, *B.* **33**, 2641; D. R. P. 105199; *C.* **1900 I**, 240). Beim Erhitzen von Diacetylanilin (Bd. XII, S. 250) mit Zinkchlorid auf 150—160° (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 388) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Diacetylanilin bei 140—150° (CH.). Auf Zusatz einer Lösung von 4-Amino-acetophenon in Essigester zu einem Gemisch von Natriumäthylat und Benzol (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 394). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (KL.). — Geht durch Kochen mit Salzsäure in 4-Amino-acetophenon über (KL.; KU.).

4-Propionylamino-acetophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 136° (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 390).

4-Benzamino-acetophenon $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Platten (aus Alkohol oder Chloroform). F: 205° (CH., *Soc.* **85**, 390).

4-Glycylamino-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 4-Chloracetamino-acetophenon oder 4-Bromacetamino-acetophenon und Ammoniak (VOSWINKEL, D. R. P. 75915; *Frdl.* **3**, 921).

4-[Acetyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 389). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 92° (CH., *Soc.* **85**, 390). — Lagert sich beim Stehen in Chloroform bei Gegenwart von Eisessig in 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon (S. 48) um (CH., *Soc.* **85**, 341).

4-[Propionyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propionylamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* **85**, 389, 390). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 42°.

4-[Benzoyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzamino-acetophenon mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* **85**, 389, 390). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 77°.

4-[Acetyl-brom-amino]-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NBr\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-acetophenon mit unterbromiger Säure in Gegenwart von wenig Quecksilberoxyd (CH., *Soc.* **85**, 389, 390). — Gelbe Platten (aus Petroläther). F: 83°.

4-Benzolsulfamino-acetophenon $C_{14}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (CH., *Soc.* **85**, 390).

4-p-Toluolsulfamino-acetophenon $C_{15}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 203° (CH., *Soc.* **85**, 391).

4-[(d-Campher)-β-sulfonyl-amino]-acetophenon $C_{18}H_{23}O_4NS$ = $OC \atop H_2C$ $>C_8H_{13}\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 4-Amino-acetophenon mit Campher-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* **95**, 339). — Krystalle (aus Benzol). F: 157°. $[\alpha]_D^{21}$: +67,2° (in Chloroform; p = 5).

4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{14}H_{12}O_3NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzolsulfamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 389, 390). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°.

4-[p-Toluolsulfonyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{15}H_{14}O_3NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-p-Toluolsulfamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* **85**, 389, 391). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 93°.

3-Chlor-4-amino-acetophenon $C_8H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (CH., *Soc.* **85**, 341). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 92°.

3-Chlor-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 14-tägigem Stehen einer Lösung von 4-[Acetyl-chlor-amino]-acetophenon (S. 48) in Chloroform, das 5% Eisessig enthält (CH., *Soc.* **85**, 341). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 163°.

3-Chlor-4-propionylamino-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 115° (CH., *Soc.* **85**, 342).

3-Chlor-4-benzamino-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (CH., *Soc.* **85**, 342).

3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-acetophenon $C_{10}H_9O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon in Alkohol mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* **85**, 341). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 56°.

ω-Chlor-4-amino-acetophenon $C_8H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Verseifung des ω-Chlor-4-acetamino-acetophenons mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2645; D. R. P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Gelbe Blättchen. F: 147°.

ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Acetanilid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (K., *B.* **33**, 2644; D. R. P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 212°. — Gibt mit Kaliumpermanganat 4-Acetamino-benzoesäure Syst. No. 1905).

2.ω-Dichlor-4-amino-acetophenon $C_8H_7ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* **40**, 3396). — Gelblichrote Nadeln (aus Wasser). F: 95—97°. — $C_8H_7ONCl_2 + HCl$. Gelbe bis gelbrote Nadeln. Schmilzt bei 278° unter Zersetzung.

2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_9O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 3-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 604) und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid (K., R., *B.* **40**, 3394). — Krystalle (aus Benzol). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol und Chloroform; sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Magnesiumsulfat 2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 2.ω-Dichlor-4-amino-acetophenon.

ω-Amino-acetophenon und seine Derivate.

ω-Amino-acetophenon, Phenacylamin $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man 20 g ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) mit 200 ccm alkoh. Ammoniak über Nacht in einem verschlossenen Kolben stehen läßt, den Kolbeninhalt in ½ l Wasser gießt, das sich hierbei ausscheidende harzige Reaktionsprodukt (12 g) mit 80 ccm 20%iger Salzsäure kocht und die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrierte Lösung eindampft (GABRIEL, *B.* **41**, 1144; vgl. BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1280). Man erhitzt äquimolekulare Mengen von ω-Brom-acetophenon und Phthalimidkalium (Syst. No. 3207)

in alkoh. Lösung, führt das entstandene N-Phenacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali in N-Phenacyl-phthalamidsäure (S. 55) über und zersetzt diese durch Kochen mit Salzsäure (GOEDECKEMEYER, *B.* **21**, 2687; GABRIEL, *B.* **41**, 1132). Beim Erwärmen von Isonitrosoacetophenon (Bd. VII, S. 671) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1271) oder mit Zinkstaub und Essigsäure (ANGELI, *G.* **23** II, 349). Neben Amino-methyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 629) bei der Reduktion von Isonitrosoacetophenon in Alkohol mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure (KOLSHORN, *B.* **37**, 2483). Durch Reduktion des ω-Nitro-acetophenons (Bd. VII, S. 289) mit Zinnchlorür bei Wasserbadwärme (THIELE, HAECKEL, *A.* **325**, 13). Beim Kochen von 2.5-Diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488) mit $10^0/_0$iger Salzsäure (GA., *B.* **41**, 1133). — *Darst.* Man trägt eine konzentrierte alkoholische Lösung von 40 g Isonitrosoacetophenon in die Lösung von 130 g Zinnchlorür in 196 ccm rauchender Salzsäure in Gegenwart von wenig Zinn allmählich und unter Kühlung ein (RUPE, *B.* **28**, 254). — Das freie Aminoketon läßt sich nicht isolieren (GA.). Das salzsaure Salz gibt mit der äquivalenten Menge n-Natronlauge oder n-Sodalösung sowie mit Ammoniak bei Ausschluß der Luft 2.5-Diphenyl-pyrazindihydrid, mit überschüssiger $33^0/_0$iger Kalilauge das Anhydrobisphenacylamin $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot(CH_2\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):C(CH_2\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1874) (GA.). Bei der Reduktion von ω-Amino-acetophenon in salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen Acetophenon und Ammoniak (GA., ESCHENBACH, *B.* **30**, 1126). Beim Versetzen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht Diazo-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CHN_2$ (Syst. No. 3568) (A.). Das salzsaure Salz gibt mit Kaliumcyanat in Wasser 4-Phenyl-imidazolon-(2) (Syst. No. 3568) (R.). — $C_8H_9ON + HCl$. Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 183—184° (B., V. M.), bei 188,5° (korr.) (GOE.). — $C_8H_9ON + H_2SO_4$. Spieße (B., V. M.). — Pikrat $C_8H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 175° (Zers.), (GOE.), 175—176° (K.). — $C_8H_9ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser) (B., V. M.). — $2\,C_8H_9ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (B., V. M.), bei etwa 210° (GOE.); wenig löslich in Alkohol und Äther (B., V. M.); löslich in Wasser und verd. Alkohol (GOE.).

ω-Amino-acetophenon-oxim $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1127). — Schwach bräunliche oder rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

ω-Methylamino-acetophenon, Methylphenacylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. einer konz. Lösung von ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) in absol. Alkohol auf $33^0/_0$ige alkoholische Methylaminlösung, neben Methyldiphenacylamin (S. 53) (RUMPEL, *Ar.* **237**, 237). — $C_9H_{11}ON + HBr$. Tafeln. F: 203°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. F: 134°. — $2\,C_9H_{11}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich von 194° ab und schmilzt bei 200°. Ziemlich löslich in Wasser.

ω-Dimethylamino-acetophenon, Dimethylphenacylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von Dimethylamin auf ω-Brom-acetophenon in kalter alkoholischer Lösung neben Dimethyldiphenacylammoniumbromid (S. 53) (R., *Ar.* **237**, 235). — $C_{10}H_{13}ON + HBr$. Krystalle. F: 184—186°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $C_{10}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. F: 158°. — $2\,C_{10}H_{13}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich von 200° an und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser.

Trimethylphenacylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Trimethylamin auf ω-Brom-acetophenon in Alkohol (RUMPEL, *Ar.* **237**, 222). — Das Bromid wird durch Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Benzoesäure und Trimethylamin zersetzt (R.). Mit Natriumamalgam entsteht Methylphenylcarbinol (Bd. VI, S. 475) neben Trimethylamin (R.). Physiologische Wirkung des Bromids: H. MEYER, *Ar.* **236**, 339. — Salze: R. Chlorid $C_{11}H_{16}ON\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 202°. Leichter löslich als das Bromid. — Bromid $C_{11}H_{16}ON\cdot Br$. Prismen. F: 207°. Ziemlich löslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $2C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + CuCl_2$. Gelbrote Nadeln. F: 200—201°. — $C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 180—181°. In kaltem Wasser ziemlich wenig löslich. — $C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 205°. — $2\,C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. F: 235—240°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-oximino-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Erwärmen von Trimethylphenacylammoniumbromid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat auf dem Wasserbad (RUMPEL, *Ar.* **237**, 227). — Durch Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam

in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht α-Phenäthylamin und Trimethylamin (R.). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht das Anilid des Dimethylaminoessigsäure-chlormethylats (Bd. XII, S. 555) (R.; SCHMIDT, *Ar.* **241**, 116). Salzsäure, Schwefelsäure oder Benzoylchlorid spalten Hydroxylamin ab (R.). Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bewirkt keine Veränderung (R.). — Salze: R. Chlorid $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Bromid $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Br$. Farblose Krystalle, die über Schwefelsäure zu einem weißen, krystallinischen Pulver zerfallen. Es sintert bei 100°, schmilzt aber erst bei 157 bezw. 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl + AuCl_3$. Blättchen. F: 147—148°. — $2\,C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. F: 199—201°.

ω-Anilino-acetophenon, Phenylphenacylamin, Phenacylanilin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen von 10 g ω-Brom-acetophenon, gelöst in 40 g Alkohol, mit 10 g Anilin (MÖHLAU, *B.* **14**, 172; **15**, 2467; BISCHLER, *B.* **25**, 2865). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 93° (M., *B.* **14**, 173). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (M., *B.* **18**, 165). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., *B.* **14**, 173). — Zersetzt sich beim Liegen über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen oberhalb 100°, in Wasser und 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (M., *B.* **18**, 165). 2-Phenyl-indol entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem ω-Anilino-acetophenon mit Phosphorpentachlorid auf 100° (M., *B.* **18**, 165). ω-Anilino-acetophenon zersetzt sich beim Kochen mit konz. Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Anilin (M., *B.* **14**, 173; **15**, 2468). — Salze: M., *B.* **15**, 2469. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{14}H_{13}ON + HBr$. Gleicht dem Hydrochlorid.

ω-[3-Chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-3-chlor-anilin $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 10 g ω-Brom-acetophenon, 14 g 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) und 20 g Alkohol (BISCHLER, *B.* **25**, 2867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — $C_{14}H_{12}ONCl + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-4-chlor-anilin $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *B.* **30**, 574). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

x-Nitro-[ω-(4-chlor-anilino)-acetophenon], x-Nitro-[N-phenacyl-4-chlor-anilin] $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$. *B.* Beim Auflösen von ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon in Salpetersäure (D: 1,41) (K., *B.* **30**, 574). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

ω-[3-Brom-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-3-brom-anilin $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. 3-Brom-anilin (Bd. XII, S. 633) (K., *B.* **30**, 574). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol. — $C_{14}H_{12}ONBr + HCl$. Blättchen. F: 163°.

ω-[4-Nitro-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-4-nitro-anilin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man kocht ω-[(4-Nitro-phenyl)-nitrosamino]-acetophenon (S. 55) mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure (MÖHLAU, *B.* **15**, 2475). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167°. Fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Chromsäurelösung Benzoesäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Acetophenon und p-Phenylendiamin.

ω-[2.4-Dinitro-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-2.4-dinitro-anilin $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von ω-Anilino-acetophenon allmählich mit dem gleichen Volumen roter rauchender Salpetersäure (M., *B.* **15**, 2479). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 171—172°. Äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation Benzoesäure. Wird bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinn und Salzsäure in Acetophenon und 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) zerlegt.

ω-Methylanilino-acetophenon, Methylphenylphenacylamin, Methylphenacylanilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bildet sich aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Methylanilin bei gelindem Erwärmen (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **14**, 985; CULMANN, *B.* **21**, 2595). Entsteht auch aus ω-Brom-acetophenon und Dimethylanilin bei nicht gemäßigter Reaktion, neben Trimethylphenylammoniumbromid (ST., SIE., *B.* **13**, 842; **14**, 984) und etwas Diphenacylanilin (S. 53) (v. BRAUN, *B.* **41**, 2144). Aus 1 Mol.-Gew. ω-Jod-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf dem Wasserbade, neben Trimethylphenylammoniumjodid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2143). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120° (ST., SIE., *B.* **13**, 843). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol; leicht in verdünnten Mineralsäuren

(ST., SIE., *B.* **13**, 843). Wird aus den sauren Lösungen durch Wasser wieder gefällt (ST., SIE., *B.* **13**, 843). Leicht oxydierbar (ST., SIE., *B.* **13**, 843). Die salzsaure Lösung der Base gibt mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure eine ganz ähnliche Reaktion wie das ω-Äthylanilino-acetophenon (s. u.) (WELLER, *B.* **16**, 27 Anm. 3). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid wird 1-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) gebildet (STAEDEL, *B.* **21**, 2197; CULMANN, *B.* **21**, 2596). Setzt sich mit Methyljodid um zu ω-Jod-acetophenon und Trimethylphenyl-ammoniumjodid; analog verläuft die Reaktion mit Äthyljodid (ST., SIE., *B.* **14**, 984). — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heißem Wasser und daraus in Tafeln krystallisierend (ST., SIE., *B.* **13**, 843).

Dimethylphenylphenacylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin bei höchstens 30—40° (WEDEKIND, *B.* **41**, 2803). Das Jodid wird bei der Einw. von Methyljodid auf ω-Methylanilino-acetophenon (S. 51) erhalten (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* **13**, 843). Behandelt man die wäßr. Lösung des Bromids (W., *B.* **41**, 2804) oder des Jodids (ST., SIE.) mit Silberoxyd, so entsteht die stark alkalisch reagierende Lösung der freien Base. — Bromid $C_{16}H_{18}ON \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol oder Aceton durch Äther in der Kälte). Hygroskopisch (W., *B.* **35**, 775). Beginnt bei 100—110° zu sintern, zersetzt sich unter Gasentwicklung zwischen 115—125°, je nach Schnelligkeit des Erhitzens; löslich in Alkohol, Aceton und lauwarmem Wasser; beim Kochen der Lösung in Wasser tritt Zersetzung ein (W., *B.* **41**, 2804). — Jodid. Krystalle (ST., SIE.). — Chloroplatinat. Gelbliche Prismen (aus mäßig konzentrierter Salzsäure) (W., *B.* **41**, 2804).

ω-Äthylanilino-acetophenon, Äthylphenylphenacylamin, Äthylphenacylanilin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) (WELLER, *B.* **16**, 26). — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 94° bis 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Salzsäure, daraus durch Zusatz von Wasser teilweise wieder fällbar. Die Lösung in Salzsäure wird durch einen Tropfen verd. Salpetersäure mennigrot gefärbt, bei größerer Konzentration entsteht zugleich ein roter Niederschlag (empfindliche, charakteristische Reaktion). — Gibt mit Methyljodid bei 100° ω-Jod-acetophenon.

Methyläthylphenylphenacylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus ω-Brom-acetophenon und Methyläthylanilin (WEDEKIND, *B.* **41**, 2804). — Salze. Bromid $C_{17}H_{20}ON \cdot Br$. Krystalle (aus wenig siedendem Alkohol). Zersetzt sich gegen 145°. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{27}H_{35}O_5NS = C_{17}H_{20}ON \cdot O_3S \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus dem Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) (W., *B.* **41**, 2805). Kryställchen. Zersetzt sich bei 176°.

ω-o-Toluidino-acetophenon, o-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-o-toluidin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin im doppelten Volumen Alkohol (BISCHLER, *B.* **25**, 2865). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 89°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Nadeln.

ω-p-Toluidino-acetophenon, p-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-p-toluidin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der kalten gesättigten alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon, neben wenig Diphenacyl-p-toluidin (S. 54); man trennt durch Behandeln mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge Alkohol; in Lösung geht nur Phenacyl-p-toluidin (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 167). Aus 10 g ω-Brom-acetophenon und 11 g p-Toluidin in 20 g Alkohol (BISCHLER, *B.* **25**, 2866). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (L., D.), 127° (B.). Löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig (L., D.; B.). Löslich in Salzsäure (L., D.; B.). — Gibt mit Salpetersäure der Dichte 1,138 ω-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-acetophenon (s. u.), mit Salpetersäure der Dichte 1,4 ein Dinitro-[ω-(4-methyl-anilino)-acetophenon] $C_{15}H_{13}O_5N_3$ [goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 156° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol] (L., D.). — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Nadeln (B.).

ω-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-acetophenon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Verreiben von 1 Tl. ω-p-Toluidino-acetophenon mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,138); man fällt nach 48 Stunden durch Wasser (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 169). Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und ω-Brom-acetophenon (L., D.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 163—165°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure in 7-Methyl-2-phenyl-chinoxalin (Syst. No. 3488) übergeführt.

Methyl-äthyl-p-tolyl-phenacyl-ammoniumbromid $C_{18}H_{22}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3)Br$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von Methyl-äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) mit ω-Brom-acetophenon (WEDEKIND, *B.* **35**, 776). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 116—117°.

ω-Benzylamino-acetophenon, Benzylphenacylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen der alkoh. Lösungen von 100 g ω-Brom-acetophenon und 53 g Benzylamin scheidet sich Benzyldiphenacylamin-hydrobromid (S. 54) aus; beim Verdunsten des Filtrates krystallisiert bromwasserstoffsaures ω-Benzylamino-acetophenon aus; man reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Wasser (Mason, Winder, *Soc.* **63**, 1360). — Die Base wurde nicht rein erhalten. Sehr unbeständig, geht leicht in 1.4-Dibenzyl-2.5-diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488) über. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}ON + HBr$. Nadeln. F: 201—203°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$. Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 151—152°. — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Kryställchen.

Methylphenylbenzylphenacylammoniumbromid $C_{22}H_{22}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)Br$. *B.* Aus Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) und ω-Brom-acetophenon (Wedekind, *B.* **41**, 2804). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 149—150°.

ω-[asymm.-m-Xylidino]-acetophenon, [2.4-Dimethyl-phenyl]-phenacylamin, Phenacyl-asymm.-m-xylidin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) (Kunckell, *B.* **30**, 575). — Gelbe Nadeln. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Weiße Blätter (aus Äther). F: 147°. Wird durch Wasser zerlegt.

ω-[α-Naphthylamino]-acetophenon, α-Naphthyl-phenacylamin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und α-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (Kunckell, *B.* **30**, 575). — Krystallbüschel. F: 125°. Leicht löslich in Chloroform.

ω-[β-Naphthylamino]-acetophenon, β-Naphthyl-phenacylamin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (K., *B.* **30**, 575). — Gelbe Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Benzol.

ω-p-Phenetidino-acetophenon, Phenacyl-p-phenetidin $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. **436**) (K., *B.* **30**, 576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Diphenacylamin $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon durch Einw. von wäßr. Ammoniak unter Luftausschluß, neben anderen Produkten (Gabriel, *B.* **41**, 1144). Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon und ω-Brom-acetophenon in verd. Alkohol unter Zusatz von Kalilauge (G.). — Tafeln aus (Alkohol, Benzol oder Essigester). Beginnt bei ca. 60° zu sintern, schmilzt bei 74—75° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 80° klar wird. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Essigester. Verharzt beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Die bräunliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen schieferblau, indigoblau und schließlich violettblau. — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$. Blätter. Rötet sich oberhalb 200° und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. — Pikrat. Stäbchen. Schmilzt bei 170—171° unter Zersetzung. — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln und Schuppen. Schmilzt bei 168—169° unter Zersetzung. — $2C_{16}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche rhombenförmige Blätter oder Nadeln. Schäumt nach vorherigem Sintern bei 187—188° auf.

Methyldiphenacylamin $C_{17}H_{17}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Methylamin in Alkohol, neben ω-Methylamino-acetophenon (Methylphenacylamin) (S. 50) (Rumpel, *Ar.* **237**, 237). — $C_{17}H_{17}O_2N + HBr$. Nadeln. F: 229—230°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 240°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{17}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Dimethyldiphenacylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethylamin und ω-Brom-acetophenon in Alkohol, neben ω-Dimethylamino-acetophenon (Dimethylphenacylamin) (S. 50) (R., *Ar.* **237**, 235). — Bromid $C_{18}H_{20}O_2N \cdot Br$. Nadeln. F: 156°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroaurat $C_{18}H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 112—114°. — Chloroplatinat $2C_{18}H_{20}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 201—202°.

Phenyldiphenacylamin, Diphenacylanilin $C_{22}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon auf Dimethylanilin (v. Braun, *B.* **41**, 2133, 2144), neben Methylphenacylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid (Staedel, Siepermann, *B.* **13**, 841; **14**, 984). — F: 225°; unlöslich in Alkohol und Chloroform (v. B.).

p-Tolyl-diphenacylamin, Diphenacyl-p-toluidin $C_{23}H_{21}O_2N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel ω-p-Toluidino-acetophenon (S. 52). — Nadeln (aus Xylol). F: 255°; äußerst schwer löslich in Alkohol, Benzol; äußerst schwer löslich in konz. Salzsäure; wird von Natronlauge beim Erwärmen nicht verändert (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 168).

Benzyldiphenacylamin $C_{23}H_{21}O_2N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* s. im Artikel Benzylphenacylamin (S. 53). — Dickes Öl, das, schon beim Verdunsten der äther. Lösung, in eine ölige Verbindung übergeht, die nicht mehr in Salzsäure löslich ist (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1364). — Beim Versetzen des Hydrobromids mit alkoh. Ammoniak entsteht das Monoimid (s. u.). — $C_{23}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. — $C_{23}H_{21}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. — $2C_{23}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln.

Monoimid des Benzyldiphenacylamins $C_{23}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei raschem Eintragen von Benzyldiphenacylamin in 15%iges alkoh. Ammoniak unter Abkühlen (M., W., *Soc.* **63**, 1365). — Tafeln. Wird bei 65° dunkel, sintert bei 70° und ist bei 80° völlig geschmolzen. Zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen bis auf 150° unter Bildung von 4-Benzyl-2.6-diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488). — $2C_{23}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelviolett, amorph.

Trioxim des Triphenacylamins $C_{24}H_{24}O_3N_4 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_3N$. *B.* Aus ω-Chlor- oder ω-Brom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 282 bezw. 285) und Ammoniak (KORTEN, SCHOLL, *B.* **34**, 1904, 1908). — F: 222° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Eisessig und Nitrobenzol. Leicht löslich in Natronlauge. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht eine farblose Verbindung $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$ (s. u.) und eine gelbe Verbindung $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$. *B.* Beim Erwärmen des Trioxims des Triphenacylamins (s. o.) mit konz. Salzsäure in Alkohol, neben der gelben Verbindung $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ (s. u.) (K., SCH., *B.* **34**, 1906). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 242°. Bei der Einw. von Alkalien entsteht eine in gelblichen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 92°.

Verbindung $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$. *B.* s. die vorangehende Verbindung $C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 208° (Zers.); leicht löslich, außer in Äther und Ligroin; bei der Einw. von Alkalien entsteht eine in gelbroten Krystallen vom Schmelzpunkt 191° krystallisierende Verbindung, die in verdünnter alkoh. Lösung gelbrote Fluorescenz zeigt (K., SCH., *B.* **34**, 1906).

ω-Acetylanilino-acetophenon, N-Phenacyl-acetanilid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Anilino-acetophenon und Acetylchlorid (MÖHLAU, *B.* **15**, 2470). — Prismen (aus Alkohol). F: 126—127°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer löslich als in Äther, Benzol und Eisessig.

ω-[N-Acetyl-3-chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-N-acetyl-3-chlor-anilin $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-[3-Chlor-anilino]-acetophenon (S. 51) und Essigsäureanhydrid (BISCHLER, *B.* **25**, 2868). — Nadeln (aus Benzol). F: 82°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in warmem Benzol.

ω-[Acetyl-o-toluidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-o-toluidid] $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. schwaches Kochen von ω-o-Toluidino-acetophenon (S. 52) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (B., *B.* **25**, 2866). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

ω-[Acetyl-p-toluidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-p-toluidid] $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von ω-p-Toluidino-acetophenon (S. 52) mit Essigsäureanhydrid (B., *B.* **25**, 2867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig.

ω-[Acetyl-p-phenetidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-p-phenetidid], N-Phenacyl-phenacetin $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenacetins (Bd. XIII, S. 461) und ω-Brom-acetophenon (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25**, 628). — F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ungiftig.

ω-Benzamino-acetophenon, N-Phenacyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Benzoylchlorid und Kalilauge (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200).

ω-Benzoylanilino-acetophenon, N-Phenacyl-benzanilid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Anilino-acetophenon und Benzoylchlorid (MÖHLAU, *B.* **15**, 2471). — Prismen (aus Alkohol). F: 144—145°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

ω-Phenacetamino-acetophenon, N-Phenacyl-phenacetamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Amino-acetophenon-stannichlorid in Wasser mit Phenacetylchlorid (Bd. IX, S. 436) und 40%/₀iger Kalilauge unter Kühlung (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2170). — Nadeln oder Prismen (aus Äther). F: 104°. — Die wäßrig-methylalkoholische Lösung gibt mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd Phenacetaminomethyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 629). Reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von 5-Phenyl-2-benzyl-oxazol (Syst. No. 4200).

Oxim $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 154° (R., *Soc.* **95**, 2170).

Phenyl-phenacyl-oxamidsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Anilino-acetophenon mit Oxalsäureäthylesterchlorid (Bd. II, S. 541) (MASELLI, *G.* **35** II, 92). — Prismen (aus Petroläther). F: 90°. — Liefert beim Erhitzen gegen 200° gelbe Prismen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen (Lacton?).

N-Phenacyl-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von N-Phenacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) in warmem alkoholischem Kali (GOEDECKEMEYER, *B.* **21**, 2686; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1132). — Nadeln. F: 160°; unlöslich in Wasser, löslich in anderen Lösungsmitteln (GOE.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Phthalsäure und ω-Amino-acetophenon-hydrochlorid (GOE.; GA.). — $AgC_{16}H_{12}O_4N$ (bei 80—90°) (GOE.).

Phenyl-phenacyl-urethan $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen von ω-Anilino-acetophenon in warmem überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) oder beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung oder beim Mischen der in wasserfreiem Äther gelösten Komponenten in der Kälte (MASELLI, *G.* **35** II, 90). — Prismen (aus Petroläther). F: 66°. — Liefert beim Erhitzen bis 180° oder bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge 3.5-Diphenyl-oxazolon-(2) (Syst. No. 4279).

N.N'-Diphenyl-N.N'-diphenacyl-äthylendiamin $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Entsteht neben 1.2.4-Triphenyl-pyrazintetrahydrid (Syst. No. 3476) bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 18,7 g ω-Brom-acetophenon mit 10 g N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 543) und 7,5 g entwässertem Natriumacetat auf 100°; man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit 9—10 Tln. Alkohol und behandelt es hierauf mit Äther, worin sich 1.2.4-Triphenyl-pyrazintetrahydrid löst (GARZINO, *G.* **21** II, 500). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 170—172,5°. Unlöslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Benzol und Chloroform.

Benzoesäure-[o-sulfonsäurephenacylamid], N-Phenacyl-[o-sulfamid-benzoesäure] $C_{15}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von N-Phenacyl-saccharin $C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4277) mit alkoh. Kalilauge (ECKENROTH, KLEIN, *B.* **29**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

ω-Phenylnitrosamino-acetophenon, N-Nitroso-N-phenacyl-anilin, Phenyl-phenacylnitrosamin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt ω-Anilino-acetophenon mit 95%/₀igem Alkohol, leitet nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,3) und arseniger Säure] ein, bis alles gelöst ist, und fällt mit Wasser (MÖHLAU, *B.* **15**, 2472). — Gelbliche prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Zerfällt beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in ω-Anilino-acetophenon und Ammoniak, während mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub und Essigsäure) Acetophenon, Anilin und Ammoniak entstehen.

ω-[(4-Nitro-phenyl)-nitrosamino]-acetophenon, N-Nitroso-N-phenacyl-4-nitro-anilin, [4-Nitro-phenyl]-phenacyl-nitrosamin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man übergießt ω-Anilino-acetophenon mit Eisessig, leitet bei 0° nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,3) und arseniger Säure] ein, bis unter Grünfärbung des Eisessigs alles gelöst ist, und läßt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen (MÖHLAU, *B.* **15**, 2474). — Farblose rechteckige Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 135° und 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Äther. — Wird von alkoh. Kalilauge und von Salzsäure zersetzt. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird ω-[4-Nitro-anilino]-acetophenon (S. 51) gebildet.

N-Nitroso-diphenacylamin, Diphenacylnitrosamin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Man versetzt die 0,5%/₀ige wäßr. Lösung von 1 g Diphenacylamin-hydrochlorid mit 1 g Natriumnitrit, tröpfelt Salzsäure hinzu, solange die Trübung zunimmt, und erhitzt (GABRIEL, *B.* **41**, 1146). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

4-Chlor-ω-anilino-acetophenon, [4-Chlor-phenacyl]-anilin $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-ω-brom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) und 2 Mol.-Gew. Anilin wird 1/4 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 65). — Gelbe Nadeln. F: 187—188°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform.

4-Brom-ω-anilino-acetophenon, [4-Brom-phenacyl]-anilin $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 66). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). F: 119—120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform.

3-Nitro-ω-[4-chlor-anilino]-acetophenon, N-[3-Nitro-phenacyl]-4-chlor-anilin $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) (KUNCKELL, *B.* **30**, 574). — Gelbe Nädelchen. F: 197°. Leicht löslich in Chloroform.

3-Nitro-ω-[asymm.-m-xylidino]-acetophenon, [3-Nitro-phenacyl]-asymm.-m-xylidin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon und asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) (K., *B.* **30**, 575). — Ziegelrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3-Nitro-ω-[β-naphthylamino]-acetophenon, β-Naphthyl-[3-nitro-phenacyl]-amin $C_{18}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-Brom-3-nitro-acetophenon und β-Naphthylamin (K., *B.* **30**, 575). — Goldgelbe Blättchen. F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Diaminoderivate des Acetophenons.

2-Amino-5-dimethylamino-acetophenon $C_{10}H_{14}ON_2 = (H_2N)[(CH_3)_2N]C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-dimethylamino-acetophenon (S. 46) mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* **34**, 3525). — Gelbes Öl. Kp_{52-53}: 220°. Verharzt an der Luft. — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Äther. — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + SnCl_2$. Gelbbraune Blätter (aus verdünnter Salzsäure). — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen.

5-Dimethylamino-2-acetamino-acetophenon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-5-dimethylamino-acetophenon und Essigsäureanhydrid (R., B., v. Z., *B.* **34**, 3526). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—148°.

3.5-Diamino-acetophenon $C_8H_{10}ON_2 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) mit Zinn und Salzsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **65**, 293; **69**, 472). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 133—134°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. Bräunt sich in feuchtem Zustand an der Luft.

3.5-Bis-acetamino-acetophenon $C_{12}H_{14}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1 g 3.5-Diamino-acetophenon in 10 g Eisessig mit 25 g Essigsäureanhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler (B., H., *J. pr.* [2] **69**, 473). — Weiße Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, sehr wenig in Äther, Ligroin, Benzol.

2. ***Aminoderivat des 2-Methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 295).

4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-o-toluylaldehyd [1]) $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt ein Gemisch von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68), Formaldehyd und Dimethyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 857) in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln, wobei sich das Kondensationsprodukt von 4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abscheidet; aus diesem spaltet man durch Kochen mit Ammoniak den 4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd ab (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in Salzsäure.

CHO
$\cdot CH_3$
$N(CH_3)_2$

3. ***Aminoderivate des 3-Methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 296).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 295.

4-Amino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Amino-m-toluylaldehyd[1] C_8H_9ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 378) mit einer Lösung von Schwefel in Natronlauge unter Zusatz von Alkohol (GEIGY & Co., D. R. P. 87255; *Frdl.* **4**, 138). Man läßt salzsaures o-Toluidin mit Formaldehydlösung stehen, versetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und dem Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), reduziert das Gemisch mit Eisenspänen und zersetzt das entstandene Kondensationsprodukt aus 4-Amino-3-methyl-benzaldehyd mit 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 105105; *C.* **1900** I, 239). Aus o-Toluidin und Alloxan entsteht die Verbindung $OC{<}{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}{>}C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ (Syst. No. 3775), die beim Eintragen in 7 Tle. auf 160° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,8) 4-Amino-3-methyl-benzaldehyd liefert (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *Frdl.* **5**, 118; *C.* **1900** I, 1114). — Sintert oberhalb 90° und schmilzt bei 99—101° (B. & Co.). F: 92° (G. & Co.). Geht leicht in eine polymere Form über (B. & Co.). — Durch Diazotieren und Verkochen wird 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) gebildet (G. & Co.).

CHO
·CH₃ (Benzolring)
NH_2

4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Methylamino-m-toluylaldehyd $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (s. u.) mit Formaldehydlösung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 863). Versetzt man eine Lösung von Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784) in verd. Salzsäure, mit Formaldehydlösung und dann mit einer Lösung von 4-Hydroxylamino-toluolsulfonsäure-(2), erhalten durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Salmiak und Zinkstaub in wäßr. Lösung, so scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ab, das durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd abspaltet (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Farblose Blättchen oder Nadeln. F: 114° (G. & Co.), 115° (U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und siedendem Ligroin (U., F.). — Läßt sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. eines aromatischen Amins und 1 Mol.-Gew. eines aromatischen Kohlenwasserstoffs zu Leukoverbindungen von Diaminotriphenylmethanfarbstoffen kondensieren (G. & Co., D. R. P. 169929; *C.* **1906** I, 1722). Kondensation mit 2 Mol.-Gew. Salicylsäure oder o-Kresotinsäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 209535; *C.* **1909** I, 1625.

4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-methylamino-3-methyl-benzal]-p-phenylendiamin $C_{17}H_{21}N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von salzsaurem 4-Nitroso-dimethyl-anilin (Bd. XII, S. 677) in ein erwärmtes Gemisch von Methyl-o-toluidin, rauchender Salzsäure und Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 862). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Äthylamino-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man gewinnt aus Äthyl-o-toluidin, Formaldehydlösung, 35%iger Salzsäure und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin das nicht näher beschriebene 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], macht mit Natronlauge alkalisch und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Formaldehydlösung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 863). Versetzt man eine Lösung von Äthyl-o-toluidin in verd. Salzsäure, mit Formaldehydlösung und dann mit einer Lösung von 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), erhalten durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Salmiak und Zinkstaub in wäßr. Lösung, so scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ab, das beim Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd abspaltet (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 70° (G. & Co.), 69,5° (U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (U., F.). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 209535; *C.* **1909** I, 1625.

N.N'-Bis-[4-äthylamino-3-methyl-benzal]-p-phenylendiamin $C_{26}H_{30}N_4 = [C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH\!:\!N]_2C_6H_4$. *B.* Aus Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566), Äthyl-o-toluidin und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in heißer konz. Salzsäure (MÖHLAU, *B.* **31**, 2256). — Dunkelgelbe Prismen (aus Dimethylanilin). F: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Dimethylanilin. — Hydrochlorid. Rote stahlblauglänzende Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure).

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

4-Äthylamino-3-methyl-benzaldoxim, 4-Äthylamino-m-toluylaldoxim $C_{10}H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Farblose Blättchen. F: 82°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 864).

6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-amino-m-toluylaldehyd[1]) $C_8H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Man behandelt ein Gemisch von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), Formaldehyd und 4-Chlor-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 835) in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln, wobei sich das Kondensationsprodukt aus 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abscheidet; daraus spaltet man durch Kochen mit Ammoniak 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd ab (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Gelbe Kryställchen. F: 153°. In Äther und Benzol ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. Färbt sich mit Salzsäure rot und geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe in Lösung.

6-Chlor-4-methylamino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-methylamino-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), Formaldehyd und 4-Chlor-2-methylamino-toluol (Bd. XII, S. 835) analog dem 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd (s. den vorangehenden Artikel) (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Gelbliche Krystallnadeln. F: 157° (G. & Co., D. R. P. 105103). In Äther, Alkohol und Benzol in der Hitze ziemlich leicht löslich (G. & Co., D. R. P. 105103). — Die Kondensationsprodukte mit alkylierten aromatischen Aminen geben durch Oxydation blaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (G. & Co., D. R. P. 106722; *C.* **1900** I, 703).

6-Chlor-4-äthylamino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-äthylamino-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}ONCl = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Analog der des 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyds (s. o.). — Gelbliche Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 78° bis 79°; in Alkohol und Äther in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Benzol (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238).

3-Aminomethyl-benzaldehyd, 3¹-Amino-m-toluylaldehyd[1]) C_8H_9ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus 10 g Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) und 10 g m-Xylylendiamin (Bd. XIII, S. 186) (gelöst in 300 ccm Äther) (DÜRING, *B.* **28**, 601). — Nicht rein erhalten. Amorphes Pulver. Nicht schmelzbar. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren. Wird beim Reiben elektrisch.

[Formel: CHO am Benzolring, in m-Stellung $\cdot CH_2\cdot NH_2$]

4 oder 5-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 4 oder 5-Nitro-3¹-chloracetamino-m-toluylaldehyd[1]) $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus der bei 220° schmelzenden 4 oder 5-Nitro-3-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) bei der Oxydation in wäßr. Sodalösung mit 6%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4849). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 198—199°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit Aceton und Alkali intensiv malagarote Färbung.

2 oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 2 oder 6-Nitro-3¹-chloracetamino-m-toluylaldehyd[1]) $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus der bei 198° schmelzenden 2- oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) in Sodalösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4850). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. Gibt beim Erwärmen mit Aceton und Alkalilauge intensive Blaufärbung.

4. ***Aminoderivate des 4-Methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 297).

N-[2-Methyl-5-formyl-phenyl]-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim $C_{16}H_{14}O_4N_2 =$

$CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot HC\!\!<\!\!\underset{O}{}\!\!>\!\!N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$ s. Syst. No. 4194.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

4-Aminomethyl-benzaldehyd, 4^1-Amino-p-toluylaldehyd[1] C_8H_9ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 10 g Thionylanilin, verdünnt mit Äther, in die Lösung von 10 g p-Xylylendiamin (Bd. XIII, S. 188) in 250 ccm Äther (DÜRING, *B.* **28**, 604). — Flocken. Unlöslich in Wasser.

CHO / C_6H_4 / $CH_2 \cdot NH_2$

2-Nitro-4-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 2-Nitro-4^1-chloracetamino-p-toluylaldehyd[1] $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Nitro-4-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) in wäßr. Sodalösung mit $6^0/_0$iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4846). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äthylalkohol, schwer in Methylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. — Gibt in Aceton mit $20^0/_0$iger Natronlauge das Dioxopiperazinderivat

$CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N<^{CH_2 \cdot CO}_{CO \cdot CH_2}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 3587).

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des Propiophenons*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 300).

2-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 2-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 302) mit Zinn in $20^0/_0$iger Salzsäure bei 60° (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 791). — Weißlich. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform. — Hydrochlorid. Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 302) mit Zinn und Salzsäure (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 791; vgl. BARRY, *B.* **6**, 1007). — Sirup. Löslich in Wasser und Alkohol (Co., P.). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 170°; bei etwas höherer Temperatur entsteht eine braunrote Flüssigkeit; sehr leicht löslich in Wasser (Co., P.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch (B.).

4-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 303) mit Zinn und Salzsäure (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 791). Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2643). — Platten (aus Alkohol). F: 140° (K.), 142° (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 391). Löslich in Wasser (K.; Co., P.); schwer löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Chloroform (CH.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 200°; leicht löslich in Wasser (Co., P.). — $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$. Blättchen. F: 225° (K.), ca. 223° (Zers.) (CH.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Schwärzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen; schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser (CH.).

4-Acetamino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Essigsäureanhydrid (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 392). Eine weitere Bildung siehe im Artikel 4-Amino-propiophenon. — Prismen (aus Alkohol). F: 175°.

4-Propionylamino-propiophenon $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropionylanilin (Bd. XII, S. 252) durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (CH., *Soc.* **85**, 391). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin.

4-Benzamino-propiophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 4-Amino-propiophenon (CH., *Soc.* **85**, 393). — Platten (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Carbäthoxyamino-propiophenon, [4-Propionyl-phenyl]-urethan $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (KUNCKELL, *B.* **33**, 2643). — Nadeln. F: 154°. Löslich in Alkohol und Wasser.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

4-Ureido-propiophenon, [4-Propionyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-propiophenon und Kaliumcyanat (K., *B.* **33**, 2643). — F: 218°.

4-[Acetyl-chlor-amino]-propiophenon $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-propiophenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 393). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 75°.

4-[Propionyl-chlor-amino]-propiophenon $C_{12}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propionylamino-propiophenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., *Soc.* **85**, 393). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 80°.

4-[Benzoyl-chlor-amino]-propiophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzamino-propiophenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., *Soc.* **85**, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 70°.

4-[Acetyl-brom-amino]-propiophenon $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NBr\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-propiophenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., *Soc.* **85**, 393). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 115°.

4-[Propionyl-brom-amino]-propiophenon $C_{12}H_{14}O_2NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NBr\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Propionylamino-propiophenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., *Soc.* **85**, 393). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 120°.

4-[Benzoyl-brom-amino]-propiophenon $C_{16}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NBr\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzamino-propiophenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., *Soc.* **85**, 394). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 111°.

4-Benzolsulfamino-propiophenon $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Benzolsulfochlorid (CH., *Soc.* **85**, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 165°.

4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-propiophenon $C_{15}H_{14}O_3NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzolsulfamino-propiophenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., *Soc.* **85**, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 81°.

α-Chlor-4-amino-propiophenon $C_9H_{10}ONCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des α-Brom-4-acetamino-propiophenons mit Salzsäure (KUNCKELL, D. R. P. 105199; *C.* **1900 I**, 240). — F: 98°.

α-Brom-4-amino-propiophenon $C_9H_{10}ONBr = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des α-Brom-4-acetamino-propiophenons (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (KUNCKELL, D. R. P. 105199; *C.* **1900 I**, 240). — F: 110—111°.

α-Brom-4-acetamino-propiophenon $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid, Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, D. R. P. 105199; *C.* **1900 I**, 240). — F: 122°. — Bei der Verseifung mit Salzsäure entsteht α-Chlor-4-amino-propiophenon, bei der mit Bromwasserstoffsäure α-Brom-4-amino-propiophenon (s. o.).

α-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von N-[α-Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure (S. 61) mit konz. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **22**, 3252; GABRIEL, *B.* **41**, 249 Anm. 1; vgl. COLLET, *Bl.* [3] **17**, 76). Beim Erhitzen von α-Phthalimido-propiophenon (Syst. No. 3211) mit rauchender Salzsäure und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 138° (G., *B.* **41**, 248). Bei der Reduktion von α-Isonitroso-propiophenon (Bd. VII, S. 677) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1521). — Unbeständig (SCH.). — Läßt man bei Luftausschluß auf das salzsaure Salz in Wasser die äquimolekulare Menge n-Kalilauge oder überschüssiges, wäßriges Ammoniak einwirken, so erhält man das 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(2.5) (Syst. No. 3488) (GABRIEL, *B.* **41**, 1148). Läßt man auf eine wäßr. Lösung des salzsauren Salzes Ammoniak bei Luftzutritt einwirken, so erhält man 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (SCH.). Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumrhodanid 4-Methyl-5-phenyl-imidazolthion

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}NH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\text{—}NH \end{matrix}\!\!>\!CS$$

(Syst. No. 3568) (B.-B.; G., *B.* **41**, 1927). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Rötet sich bei 180° und schmilzt bei ca. 187° (G., *B.* **41**, 1152); F: 183° bis 184° (B.-B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.), unlöslich in Äther (B.-B.). — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (SCH.; B.-B.). Schmilzt bei 168—169° (G., *B.* **41**, 1152). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus Wasser durch konz.

Salzsäure). F: 223—225°; bräunt sich an der Luft (B.-B). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (SCH.). Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 203—204° (G., *B.* **41**, 1152). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (B.-B.).

[α-Dimethylamino-propiophenon]-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-benzoyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Salze. Bromid $C_{12}H_{18}ON\cdot Br + H_2O$. *B.* Aus α-Brom-propiophenon und Trimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. SCHMIDT, *Ar.* **247**, 143). Farblose Prismen (aus Wasser). Schmilzt exsiccatortrocken bei 206—208°, nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank bei 212—213°. Liefert bei der Reduktion mit 2,5%igem Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung unter Abspaltung von Trimethylamin eine stickstoffreie Verbindung (weiße Nadeln; F: 150—151°; unlöslich in Wasser). — Chloraurat $C_{12}H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 156°. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 231°.

α-Anilino-propiophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-propiophenon (Bd. VII, S. 302) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 716; **17**, 72). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (C.; vgl. indessen PAMPEL, G. SCHMIDT, *B.* **19**, 2897). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in warmem; leichter löslich in Äther (C.). — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Weißes Pulver. Durch warmes Wasser zersetzlich (C.). — $C_{15}H_{15}ON + HBr$. Gelbliches Pulver (C.).

α-Methylanilino-propiophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-propiophenon und Methylanilin in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 73). — Gelbe Krystalle. F: 48°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

α-o-Toluidino-propiophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 73). — Farblose Nadeln. F: 89° bis 90°.

α-p-Toluidino-propiophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 73). — Gelbe Nadeln. F: 90—91°. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Pulver. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

α-[asymm.-m-Xylidino]-propiophenon $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 74). — Farblose Nadeln. F: 161—161,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-[α-Naphthylamino]-propiophenon $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 74). — Gelbes Pulver. F: 161—163°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther und warmem Benzol.

α-[β-Naphthylamino]-propiophenon $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 74). — Gelbes Krystallpulver. F: 120—121°. Unlöslich in Wasser; bedeutend leichter löslich in warmem Alkohol als das α-Naphthylderivat.

α-Acetylanilino-propiophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Anilino-propiophenon und überschüssigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 72). — Gelbliche Krystalle. F: 55° (C.; vgl. dagegen PAMPEL, G. SCHMIDT, *B.* **19**, 2897). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol (C.).

α-Benzamino-propiophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-propiophenon (S. 60) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1523). — Rhomboeder (aus verdünntem Alkohol). F: 103°.

α-Benzoylanilino-propiophenon $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Anilino-propiophenon und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 73). — Farblose Krystalle. F: 103—104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

N-[α-Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von α-Phthalimido-propiophenon (Syst. No. 3211) mit Kalilauge (SCHMIDT, *B.* **22**, 3251; GABRIEL, *B.* **41**, 249 Anm. 1). — Nadeln. F: 140° (SCH.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von α-Phthalimido-propiophenon (SCH.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht α-Amino-propiophenon (S. 60) (SCH.; G.). — $AgC_{17}H_{14}O_4N + H_2O$. Löslich in Wasser und Alkohol (SCH.).

α-Phenylnitrosamino-propiophenon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Man leitet nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,30) und As_2O_3] in eine alkoh. Suspension von α-Anilino-propiophenon (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 73). — Gelbe Krystalle. F: 75°.

4-Chlor-α-anilino-propiophenon $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-α-brom-propiophenon (Bd. VII, S. 302) und Anilin in Alkohol (COLLET, *C. r.* **126**, 1578). — Gelbe Nadeln. F: 111—111,5°.

4-Brom-α-anilino-propiophenon $C_{15}H_{14}ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.α-Dibrom-propiophenon (Bd. VII, S. 302) und Anilin in Alkohol (C., *C. r.* **126**, 1578). — Gelbliche Schuppen. F: 109,5—110°. Löslich in Alkohol.

β-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen des β-Phthalimido-propiophenons (Syst. No. 3211) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (GABRIEL, *B.* **41**, 244). — Öl. — Wird beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und einem mit Wasserdampf flüchtigen, acetophenonähnlich riechenden Öl zersetzt. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 128° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 155° (Zers.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich oberhalb 200° dunkler und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 215° unter Zersetzung.

β-Anilino-propiophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man stellt aus β-Chlor-propionylchlorid (Bd. II, S. 250) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid β-Chlor-propiophenon (Bd. VII, S. 302) dar und behandelt es mit Anilin (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 80). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

Bis-[β-benzoyl-äthyl]-amin $C_{18}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Destillieren des Tris-[β-benzoyl-äthyl]-amin-hydrochlorids (s. u.) mit Wasserdampf (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2189). — $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 155°.

Tris-[β-benzoyl-äthyl]-amin $C_{27}H_{27}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Acetophenon, 33%igem Formaldehyd und Salmiak; man zerlegt das Salz durch Natronlauge (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2182). — Krystalle mit $^1/_4$ H_2O (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Chloroform, heißem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin Vinyl-phenyl-keton-phenylhydrazon. — $C_{27}H_{27}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200° bis 201°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf Vinyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 359) und Bis-[β-benzoyl-äthyl]-amin-hydrochlorid (s. o.). — $2C_{27}H_{27}O_3N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°. — $C_{27}H_{27}O_3N + HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. F: 142—143°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. — $2C_{27}H_{27}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber krystallinischer Niederschlag. F: 207°.

β-Ureido-propiophenon, [β-Benzoyl-äthyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem β-Amino-propiophenon und Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* **41**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung 2-Oxo-4-phenyl-pyrimidintetrahydrid $HC{<}^{CH_2\text{——}NH}_{C(C_6H_5) \cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 3568).

β-[ω-Phenyl-thioureido]-propiophenon, N-Phenyl-N'-[β-benzoyl-äthyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Amino-propiophenon und Phenylsenföl (GABRIEL, *B.* **41**, 246). — Sechseckige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°.

2. ***Aminoderivate des Phenylacetons*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 303).

4.6-Dinitro-2-amino- oder 2.6-Dinitro-4-amino-phenylaceton $C_9H_9O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trinitro-phenylaceton (Bd. VII, S. 304) in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. Zinnchlorür in konzentrierter alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (DITTRICH, *B.* **23**, 2724). — Goldgelbe Nadeln (aus 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. Wasser). F: 214° (Zers.). Äußerst leicht löslich in kaltem Alkohol.

[x.x-Dinitro-x-anilino-phenyl]-aceton $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [Brom-dinitro-phenyl]-aceton (Bd. VII, S. 304) und 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (JACKSON, MOORE, *Am.* **12**, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und in heißem Wasser, löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Aceton. — $NaC_{15}H_{12}O_5N_3$. Braunschwarzes amorphes Pulver. Unlöslich in Benzol, kaum löslich in Äther, löslich in Alkohol.

α-Amino-α-phenyl-aceton $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man α-Isonitroso-α-phenyl-aceton (Bd. VII, S. 677) mit Zinn und Salzsäure unter mäßigem Erwärmen reduziert und die erhaltene Lösung entzinnt (KOLB, *A.* **291**, 268; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1151). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Behandeln von salzsaurem 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(2.5) (Syst. No. 3488) mit heißer

Salzsäure unter Luftabschluß (GABRIEL, *B.* **41**, 1150). — Das freie α-Amino-α-phenyl-aceton ist nicht bekannt. Das salzsaure Salz gibt bei der Einw. von Alkali oder Ammoniak unter Abschluß der Luft 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(3.6) (Syst. No. 3488) (G., *B.* **41**, 1153), bei der Einw. von Natronlauge oder Natriumacetat unter Luftzutritt 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (K.); beim Destillieren mit Natronlauge treten auch Ammoniak und Benzaldehyd auf (K.). Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumrhodanid 4-Methyl-5-phenyl-imidazolthion $\begin{matrix} CH_3\cdot C—NH \\ C_6H_5\cdot C—NH \end{matrix}\!\!>\!CS$ (Syst. No. 3568) (G., *B.* **41**, 1927). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Prismen. Schmilzt unter Rötung und Zersetzung bei 208° (K.), ca. 200° (G., *B.* **41**, 1150, 1152), 198—199° (EMDE, *Ar.* **247**, 134, 139). Schwer löslich in Salzsäure (G., *B.* **41**, 1152). — Pikrat. Nadeln. F: 180—181° (Zers.) (G., *B.* **41**, 1152; E.). — $C_9H_{11}ON + HCl + SnCl_2 + H_2O$. Tafeln. F: 166—167° (G., *B.* **41**, 1151). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei 192° (G., *B.* **41**, 1151), 194° (E.).

3. ***Aminoderivate des β-Phenyl-propionaldehyds*** $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 304).

α-Amino-β-phenyl-propionaldehyd, α-Amino-hydrozimtaldehyd $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CHO$. *B.* Man reduziert das Hydrochlorid des inakt. α-Amino-hydrozimtsäuremethylesters mit Natriumamalgam in ganz schwach salzsaurer Lösung, behandelt das Reaktionsprodukt mit absolut-alkoholischer Salzsäure, verseift das gebildete salzsaure α-Amino-hydrozimtaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit konzentrierter wäßriger Salzsäure und setzt den α-Amino-hydrozimtaldehyd durch Sodalösung in Freiheit (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* **365**, 10, 12).

Diäthylacetal $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* des Hydrochlorids siehe im vorangehenden Artikel; man zerlegt es durch Behandeln mit konz. Natronlauge (E. FISCHER, KAMETKA, *A.* **365**, 10). — Farbloses, schwach basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 153,5°; $Kp_{0,25}$: 103—105° (korr.). D^{20}: 0,995. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther. n_D^{20}: 1,49383. — Pikrat $C_{13}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Platten (aus Benzol oder Wasser). F: 106—107° (korr.) (nach vorherigem Sintern). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

4. ***Aminoderivat des 2-Äthyl-benzaldehyds*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

2-[β-Methylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{10}H_{13}ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Vgl. 2-Methyl-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH : N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$, Syst. No. 3070.

5. ***Aminoderivate des 2-Acetyl-toluols (2-Methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 306). Vgl. auch No. 7.

4-Amino-2-chloracetyl-toluol, ω-Chlor-5-amino-2-methyl-acetophenon $C_9H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht neben dem des 4-Amino-3-chloracetyl-toluols (s. u.) durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid und Acet-p-toluidid in Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Zerlegung des Reaktionsproduktes durch Wasser; man trennt die beiden Acetylverbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; hierbei scheidet sich das im Alkohol schwerer lösliche 4-Acetamino-3-chloracetyl-toluol zuerst aus; aus dem in Alkohol leichter löslichen 4-Acetamino-2-chloracetyl-toluol erhält man durch Kochen mit 40%iger Salzsäure und Übersättigen der erhaltenen Lösung mit Soda das 4-Amino-2-chloracetyl-toluol (KUNCKELL, *B.* **33**, 2647, 2649; D. R. P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — F: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $CO\cdot CH_2Cl$ (rechts), NH_2 (unten)]

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe würfelförmige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (K., *B.* **33**, 2649).

6. ***Aminoderivate des 3-Acetyl-toluols (3-Methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 307).

4-Amino-3-chloracetyl-toluol, ω-Chlor-6-amino-3-methyl-acetophenon $C_9H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2649). — F: 136°. Leicht löslich in Alkohol.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $CO\cdot CH_2Cl$ (rechts), NH_2 (unten)]

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* s. in dem Artikel 4-Amino-2-chloracetyl-toluol. — Weiße Nadeln. F: 180—181°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, unlöslich in Wasser (K., *B.* **33**, 2647). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge unter Luftzutritt 5.5'-Dimethyl-indigo (Syst. No. 3600).

6-Amino-3-acetyl-toluol, 4-Amino-3-methyl-acetophenon $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8—9-stdg. Kochen von 1 Tl. o-Toluidin mit 3—4 Tln. Essigsäureanhydrid und 2 Tln. Zinkchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch 1 stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (KLINGEL, *B.* **18**, 2696). — Nadeln (aus Wasser). F: 102°. Kp: 280° bis 284°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, kaum löslich in Benzol und Petroläther. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Prismen (aus warmem Wasser). — $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln (aus warmem Wasser). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Braune Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, reichlich in Alkohol.

(Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot CO\cdot CH_3$)

6-Dimethylamino-3-acetyl-toluol, 4-Dimethylamino-3-methyl-acetophenon $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 6-Amino-3-acetyl-toluol mit überschüssigem Methyljodid auf 100°, führt das dabei erhaltene (nicht näher beschriebene) Jodid $(CH_3)_3NI\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ mit feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase über und destilliert diese (KLINGEL, *B.* **18**, 2699). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, kaum in Petroläther.

6-Acetamino-3-acetyl-toluol, 4-Acetamino-3-methyl-acetophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-3-acetyl-toluol und Essigsäureanhydrid (KLINGEL, *B.* **18**, 2698). — Stengelchen (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Reichlich löslich in warmem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther.

7. ***Aminoderivat des 2- oder des 3-Acetyl-toluols*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Acetamino-2 oder 3-acetyl-toluol, 5-Acetamino-2-methyl- oder 6-Acetamino-3-methyl-acetophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim anhaltenden Kochen von Acet-p-toluidid mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure (KÖHLER, D. R. P. 56971; *Frdl.* **3**, 22). — F: 105°.

8. ***Aminoderivate des 4-Acetyl-toluols (4-Methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 307).

2-Amino-4-chloracetyl-toluol[1], **ω-Chlor-3-amino-4-methyl-acetophenon**[1]) $C_9H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid und Acet-o-toluidid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, HECKER, *B.* **33**, 2650; K., D. R. P. 105199; *C.* **1900** I, 240). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75° (K., H.). — $C_9H_{10}ONCl + HCl$. Zersetzt sich bei ca. 170° (K., H.).

(Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $CO\cdot CH_2Cl$)

Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$[1]). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (K., H., *B.* **33**, 2649).

6-Nitro-2-acetamino-4-chloracetyl-toluol[1]), **ω-Chlor-5-nitro-3-acetamino-4-methyl-acetophenon**[1]) $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Acetamino-4-chloracetyl-toluol (s. o.) (K., H., *B.* **33**, 2650). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Aminoacetyl-toluol, ω-Amino-4-methyl-acetophenon, p-Tolacylamin $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Kochen von 1 Tl. N-p-Tolacyl-phthalamidsäure (s. u.) mit 4 Tln. konz. Salzsäure (RYAN, *B.* **31**, 2133). — Die freie Base zersetzt sich sofort unter Rötung. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 206° zu einer roten Flüssigkeit. Reduziert FEHLINGsche Lösung sofort. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. — $C_9H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 167°. — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 206°.

4-Anilinoacetyl-toluol, ω-Anilino-4-methyl-acetophenon, N-p-Tolacyl-anilin $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 309) und Anilin in alkoh. Lösung (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 508). — Gelbliche Blättchen. F: 118° bis 120°.

N-p-Tolacyl-phthalamidsäure $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von N-p-Tolacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) in alkoh. Kalilauge (RYAN, *B.* **31**, 2133). — F: 165°. — Kupfersalz. Blaue Krystalle. — $AgC_{17}H_{14}O_4N$. Weiße Krystalle.

9. ***Aminoderivate des 3.5-Dimethyl-benzaldehyds*** $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 312).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KUNCKELL, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **21**, 451.

2-Amino-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 2-Amino-mesitylenaldehyd $C_9H_{11}ON$, s. Formel I. *B.* Aus seinem Oxim (s. u.) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (Bamberger, Weiler, *J. pr.* [2] **58**, 343). Aus 2-Nitro-mesitylenaldehyd (Bd. VII, S. 313) durch Reduzieren mit Ferrosulfat und Ammoniak (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 361; B., Demuth,

I. CHO; $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$ II. HC═NO; —N:N; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$ III. CH:N·O; —N:C·CH_3; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$

B. **34**, 1317). Beim Kochen von Dimethylbenzotriazin-N-oxyd (Formel II, Syst. No. 3809) mit verd. Schwefelsäure (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 351; vgl. Meisenheimer, Senn, Zimmermann, *B.* **60**, [1927], 1741). — Citronengelbe Nädelchen (aus Petroläther). F: 48—49°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; die gelbe wäßrige Lösung wird durch Mineralsäuren infolge von Salzbildung entfärbt (B., W.). — Gegen Säuren sehr viel weniger empfindlich als der 2-Amino-benzaldehyd (S. 21) (B., W.).

Oxim $C_9H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 2.1^1-Dinitro-mesitylen (Bd. V, S. 412) durch Reduktion mit Natriumamalgam in 95%igem Alkohol (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 339). Aus 2-Amino-mesitylenaldehyd (s. o.) und Hydroxylamin (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 345; B., Demuth, *B.* **34**, 1317). — Nadeln. F: 170—171°; leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser; leicht in verdünnten Alkalilaugen und Säuren (B., W.). Chlorkalk erzeugt eine minimale, durch Essigsäure sich nicht verändernde Gelbfärbung, Fehlingsche Lösung beim Kochen eine schmutzig olivgrüne Fällung (B., W.). Die salzsaure Lösung färbt sich mit Formaldehyd tief eigelb; mit 3-Nitro-benzaldehyd liefert sie ein Kondensationsprodukt [schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol); F: 179—180°] (B., W.). Natriumnitrit liefert bei der Einw. auf die salzsaure Lösung des 2-Amino-mesitylenaldoxims Dimethylbenzotriazin-N-oxyd (Formel II) (B., W.). Wird beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und 2-Amino-mesitylenaldehyd gespalten (B., W.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-mesitylensäure-nitril (Syst. No. 1905) (B., W.). Beim Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2-Amino-mesitylenaldoxim in Essigsäureanhydrid + Eisessig entsteht das Benzoheptoxdiazin-Derivat der Formel III (Syst. No. 4492) (B., W.; vgl. Bischler, *B.* **26**, 1901 [1]).

2-Benzamino-3.5-dimethyl-benzaldehyd-oximbenzoat, 2-Benzamino-mesitylenaldehyd-oximbenzoat $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-mesitylenaldoxim (s. o.) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kalilauge (B., W., *J. pr.* [2] **58**, 342). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther und aus Alkohol). F: 142—142,5°.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des Butyrophenons*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 313).

4-Amino-butyrophenon $C_{10}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Acetanilid und Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (Kunckell, *B.* **33**, 2643). — Krystalle (aus Wasser). F: 84°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 178°. — Sulfat. F: 216°.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (K., *B.* **33**, 2643).

α-Anilino-butyrophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 20 g α-Brom-butyrophenon (Bd. VII, S. 314) mit 16 g Anilin und 15 g Alkohol (Collet, *Bl.* [3] **15**, 1101). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Pulver.

α-o-Toluidino-butyrophenon $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH.C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (C., *Bl.* [3] **15**, 1102). — Blättchen. F: 91°.

α-p-Toluidino-butyrophenon $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog denen der beiden vorangehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **15**, 1102). — Kryställchen. F: 96°.

α-[asymm.-m-Xylidino]-butyrophenon $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog denen der vorangehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 78). — Krystalle. F: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Meisenheimer, Diedrich, *B.* **57**, 1717 und von v. Auwers, *B.* **57**, 1723.

α-[α-**Naphthylamino]-butyrophenon** $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog denen der vorangehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 78). — Gelbes amorphes Pulver. F: gegen 137—138°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

α-[β-**Naphthylamino]-butyrophenon** $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog denen der vorangehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] **17**, 78). — Nadeln. F: 151—152°. Löslich in Alkohol.

Bis-[β-benzoyl-isopropyl]-amin $C_{20}H_{23}O_2N = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680), 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und Ammoniak (Issoglio, *C.* **1907 I**, 409). — Tafelförmige Krystalle. F: 127°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 192° (Zers.). — $2\,C_{20}H_{23}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Amorph. F: 198°.

γ-**Benzamino-butyrophenon** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2-Phenyl-pyrrolin (Syst. No. 3071) mit Natronlauge und Benzoylchlorid (Gabriel, Colman, *B.* **41**, 519). — Plättchen (aus Alkohol). F: 125—126°.

2. ***Aminoderivate des Benzylacetons*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 314).

3-Amino-benzylaceton $C_{10}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-benzalaceton (S. 72) mit stark überschüssigem Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung (v. Miller, Rohde, *B.* **23**, 1886). — Öl.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren des 3-Amino-benzylacetons (s. o.) (v. M., R., *B.* **23**, 1886). — F: 94—95°.

4-Amino-benzylaceton $C_{10}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzylacetons (Bd. VII, S. 315) mit Zink und alkoh. Salzsäure (Mech, *C. r.* **146**, 1409). — Gelbe, sehr hygroskopische Masse. F: 195° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Semicarbazon $C_{11}H_{16}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzylaceton, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (Mech, *C. r.* **146**, 1410). — Krystalle. F: 153° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Säuren.

α-**Amino-**α-**benzyl-aceton** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz wird erhalten, wenn man α-Isonitroso-α-benzyl-aceton (Bd. VII, S. 685) mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt (Sonn, *B.* **40**, 4667). — Das salzsaure Salz reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte, sowie ammoniakalische Silberlösung und alkalische Sublimatlösung. Seine Oxydation mit Eisenchlorid liefert 2.5-Dimethyl-3.6-dibenzyl-pyrazin (Syst. No. 3489). Mit Kaliumcyanat erhält man 4-Methyl-5-benzyl-imidazolon $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}NH \\ \parallel \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\text{—}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3568). Durch Einw. von Kaliumrhodanid entsteht 4-Methyl-5-benzyl-imidazolthion (Syst. No. 3568). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Sintert von 124° an; F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Oktaeder. F: 147°. — $C_{10}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Krystallinisch. F: 136°. — $2\,C_{10}H_{13}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Spieße. F: 185—186° (Zers.).

3. ***Aminoderivat des Isobutyrophenons*** $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 316).

α-**Anilino-isobutyrophenon** $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Brom-isobutyrophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 316) in Alkohol (Collet, *Bl.* [3] **17**, 79). — Gelbe Nadeln. F: 136—137°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Weißes, durch warmes Wasser zersetzliches Pulver.

4. ***Aminoderivat des 4-Propionyl-toluols (4-Methyl-propiophenons)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 317).

4-[α-Anilino-propionyl]-toluol, α-Anilino-4-methyl-propiophenon $C_{16}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. einer alkoholischen Anilinlösung auf 4-[α-Brom-propionyl]-toluol $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 318) (Collet, *C. r.* **125**, 305). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 104—105°. Löslich in Alkohol.

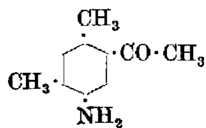
5. ***Aminoderivate von Propionyl-toluolen ungewisser Stellung*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 317, No. 10 oder 12 oder 14).

2 - Acetamino - eso - [α - brom - propionyl] - toluole $C_{12}H_{14}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Zwei isomere 2-Acetamino-eso-[α-brom-propionyl]-toluole entstehen aus α-Brom-propionylbromid (Bd. II, S. 256) und Acet-o-toluidid unter der Einw. von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (KUNCKELL, *B.* **33**, 2653).

a) Zu Büscheln gruppierte Nadeln. F: 158°. Schwerer löslich in Alkohol.

b) Nadeln. F: 138°. Leichter löslich in Alkohol.

6. ***Aminoderivat des 4-Acetyl-m-xylols (2.4-Dimethyl-acetophenons)*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 324).



6-Amino-4-acetyl-m-xylol, 5-Amino-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 325) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 498). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 88°. — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen.

7. ***Aminoderivate von eso-Acetyl-m-xylolen ungewisser Stellung*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Acetamino-eso-acetyl-m-xylol $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim andauernden Kochen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure (KÖHLER, D. R. P. 56971; *Frdl.* **3**, 22). — F: 119°.

4-Amino-2-chloracetyl-oder 6-Amino-4-chloracetyl-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Chloracetylchlorid und Acet-asymm.-m-xylidid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2651). — F: 126°. Leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 150° ohne zu schmelzen.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (K., *B.* **33**, 2651).

5 oder 6-Nitro-4-acetamino-2-chloracetyl-m-xylol oder 2 oder 5-Nitro-6-acetamino-4-chloracetyl-m-xylol $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Man trägt das Acetylderivat des Amino-chloracetyl-m-xylols (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein (K., *B.* **33**, 2651). — Gelb, krystallinisch. F: 202°.

9. ***Aminoderivat des 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyds*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 326).

6-Amino-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 327) mit Ferrosulfat und Ammoniak (GATTERMANN, *A.* **347**, 378). — Gelblichgrüne Blätter (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. Mit Wasserdampf flüchtig.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivat des Äthyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 328).

Äthyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 160). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther (CH. M., *Bl.* [3] **33**, 160). — Spaltet unter dem Einfluß von konz. Säuren (Schwefelsäure, Eisessig), Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid), Phenylisocyanat und Piperidin Anilin unter Bildung von Äthyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 373) ab (CH. M., *Bl.* [3] **33**, 959). Zerfällt bei der Einw. von Phenylhydrazinhydrochlorid, Semicarbazidhydrochlorid oder von Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Benzaldehyd, Anilin und Methyläthylketon (CH. M., *Bl.* [3] **33**, 959).

2. ***Aminoderivat des α.α-Dimethyl-α-phenyl-acetons*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$.

α.α-Dimethyl-α-[2-benzamino-phenyl]-aceton $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REISSERT, *B.* **38**, 3419. — *B.* Aus 2.3.3-Trimethylindolenin (Syst. No. 3072), Benzoylchlorid und NaOH (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* **29 I**, 111). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 183° (P., B.). Fast unlöslich in Benzol und Petroläther (P., B.). — Beständig gegen kalte, 20%ige alkoholische Kalilauge (P., B.).

3. ***Aminoderivat des m-Tolubenzylacetons*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Amino-α-m-tolubenzyl-aceton, α-Amino-α-m-xylyl-aceton $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α-Isonitroso-α-m-tolubenzyl-aceton (Bd. VII, S. 688) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (RYAN, *B.* **31**, 2131). — $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus wenig Wasser). F: 87°. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus rauchender Salzsäure). F: 177—178°. Bräunt sich an der Luft. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Krystalle. F: 187°.

4. ***Aminoderivat des 4-Propyl-1-acetyl-benzols (4-Propyl-acetophenons)*** $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 331).

Oxim des 3-Amino-4-propyl-1-acetyl-benzols, 3-Amino-4-propyl-acetophenon-oxim $C_{11}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3-Nitro-4-propyl-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 331) in Natronlauge und gibt zu der ständig alkalisch gehaltenen Lösung Ferrosulfatlösung (WIDMAN, *B.* **21**, 2229). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

$C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ / $\cdot NH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

5. ***Aminoderivat des 4-Acetyl-cumols (4-Isopropyl-acetophenons)*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 331).

Oxim des 2-Amino-4-acetyl-cumols, 3-Amino-4-isopropyl-acetophenon-oxim $C_{11}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon-oxims (Bd. VII, S. 332) mit Ferrosulfat und Natronlauge (WIDMAN, *B.* **21**, 2229). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 95°.

$C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ / $\cdot NH_2$ / $CH(CH_3)_2$

6. ***Aminoderivat des eso-Propionyl-p-xylols (2.5-Dimethyl-propiophenons)*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 332).

eso-[α-Anilino-propionyl]-p-xylol, α-Anilino-2.5-dimethyl-propiophenon $C_{17}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Brom-2.5-dimethyl-propiophenon (Bd. VII, S. 332) mit Anilin (COLLET, *C. r.* **125**, 306). — F: 110—111°.

CH_3 / $\cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ / CH_3

7. ***Aminoderivat eines eso-Propionyl-m-xylols*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

4-Acetamino-eso-[α-brom-propionyl]-m-xylol $C_{13}H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Acet-asymm.-m-xylidid und α-Brom-propionylbromid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, *B.* **33**, 2653). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°.

8. ***Aminoderivat des 3-Acetyl-pseudocumols***[1] ***(2.3.6-Trimethyl-acetophenons)*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

5-Amino-3-chloracetyl-pseudocumol[1], **ω-Chlor-5-amino-2.3.6-trimethyl-acetophenon** $C_{11}H_{14}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus Chloracetylchlorid, Acetpseudocumidid (Bd. XII, S. 1153) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade; man verseift das Acetylderivat durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **33**, 2652). — Blättchen (aus Wasser). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 245°.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $H_2N \cdot$ / $\cdot CO \cdot CH_2Cl$ / CH_3

Acetylderivat $C_{13}H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3C_6H(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°; löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (K., *B.* 33, 2652). — In der Kalischmelze entsteht kein Indigo-Homologes.

6-Nitro-5-acetamino-3-chloracetyl-pseudocumol[1], **ω-Chlor-4-nitro-5-acetamino-2.3.6-trimethyl-acetophenon** $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl = (CH_3)_3C_6(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dem Acetylderivat des 5-Amino-3-chloracetyl-pseudocumols (s. o.) durch rauchende Salpetersäure (K., *B.* **33**, 2653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Löslich in Äther.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Pseudocumol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.

6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivate des Caprophenons*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 333).

ε-Amino-caprophenon $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des ε-Benzamino-caprophenons (s. u.) (GABRIEL, *B.* **42**, 1251) oder des ε-Phthalimido-caprophenons (Syst. No. 3211) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **41**, 2016) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr. — Fettaminartig riechendes Öl; mit Wasserdampf flüchtig; löslich in viel Wasser mit alkal. Reaktion (G., C.). — Das salzsaure Salz liefert bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium 2-Phenyl-hexamethylenimin $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2\cdot CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3065) (G., *B.* **42**, 1267). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 153—154° (G., C.). — Pikrat $C_{12}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 128—129° (G., *B.* **42**, 1252). — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Plättchen. F: 213° (Zers.) (G., C.).

Benzoylderivat $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt ε-Benzamino-n-capronsäure (Bd. IX, S. 253) mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Benzol und Aluminiumchlorid (GABRIEL, *B.* **42**, 1251). — Schuppen (aus Alkohol). F: 95°. — Spaltet sich beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr unter Bildung von ε-Amino-caprophenon (s. o.).

2. ***Aminoderivat des Propyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 334).

Propyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°.

3. ***Aminoderivat des Isopropyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{12}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 334).

Isopropyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalanilin und Methylisopropylketon in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Verlaufe von 12 Tagen (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 396). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in absol. Äther.

4. ***Aminoderivat des 3- oder des 6-Propionyl-pseudocumols***[1] $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

5-Acetamino-3- oder 6-[α-brom-propionyl]-pseudocumol[1] $C_{14}H_{18}O_2NBr$, Formel I oder II. *B.* Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Acetpseudocumidid

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6(CH_3)_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ (Ring mit CH_3 oben, $\cdot CH_3$ rechts, $\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ rechts unten, CH_3 unten) II. $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot$, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ am Ring mit CH_3 oben, $\cdot CH_3$ rechts, CH_3 unten

(Bd. XII, S. 1153), α-Brom-propionylbromid und Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, *B.* **33**, 2653). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol.

7. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivate des Önanthophenons*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 337).

4-Dimethylamino-önanthophenon $C_{15}H_{23}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{23}H_{32}N_2$ (Bd. XII, S. 156) beim Eintröpfeln von Önanthsäurechlorid in ein Gemisch aus Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (AUGER, *Bl.* [2] **47**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48,5°; Kp_{20}: ca. 190°.

Oxim $C_{15}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-önanthophenon (s. o.) durch Hydroxylamin in alkoh. Lösung (AU., *Bl.* [2] **47**, 47). — Blätter aus Alkohol). F: 99°.

2 oder 3-Nitro-4-dimethylamino-önanthophenon $C_{15}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von 4-Dimethylamino-önanthophenon in kalter konzentrierter Salpetersäure (AU., *Bl.* [2] **47**, 47). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Pseudocumol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.

ζ-Amino-önanthophenon $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt ζ-Phthalimido-önanthophenon (Syst. No. 3211) mit Natronlauge, fällt die verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure und kocht die hierbei erhaltene N-[ζ-Benzoyl-n-hexyl]-phthalamidsäure mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **42**, 4056). — Öl. Besitzt in der Wärme Fettamingeruch. Schwer löslich in Wasser mit starker alkalischer Reaktion. — Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf und wird dabei fest. Liefert mit Natrium und Alkohol [ζ-Amino-hexyl]-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 661). — $C_{13}H_{19}ON + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 120°. — $C_{13}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Nädelchen und Blättchen. F: 106°. — $2\,C_{13}H_{19}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Nädelchen. F: 213° (Zers.).

2. *Aminoderivat des Butyl-β-phenäthyl-ketons* $C_{13}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Butyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{19}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalanilin und Methylbutylketon in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von 4 Tagen (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 396). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°. — Geht beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder in Eisessig in Butyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 377) über.

8. Aminoderivat des n-Hexyl-β-phenäthyl-ketons $C_{15}H_{22}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$.

n-Hexyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{21}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-hexyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Hexyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 380).

9. Aminoderivat des n-Heptyl-β-phenäthyl-ketons $C_{16}H_{24}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$.

n-Heptyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{22}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-heptyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 161). — Nadeln. F: 93—94°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Äther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Heptyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 380).

10. Aminoderivat des n-Nonyl-β-phenäthyl-ketons $C_{18}H_{28}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$.

n-Nonyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{24}H_{33}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 162). — Nadeln. F: 96°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Nonyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 381).

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_8O.

1. *Aminoderivate des Zimtaldehyds* $C_9H_8O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 348).

2-Benzamino-zimtaldehyd $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von Chinolin mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (REISSERT, *B.* **38**, 1607). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 184—185°; ziemlich löslich in siedendem Eisessig, sonst schwer löslich (R., *B.* **38**, 1608). — Wird durch Einw. von Silberoxyd in Gegenwart von Natronlauge zu 2-Benzamino-zimtsäure oxydiert (R., *B.* **38**, 3423). Liefert mit Permanganat N-Benzoyl-anthranilsäure (Syst. No. 1895), Isatinsäure (Syst. No. 1916) und eine bei 73° schmelzende Verbindung (R., *B.* **38**, 1608). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Chinolin und Benzoesäure (R., *B.* **38**, 1608). Wird beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Benzoesäure und Chinolin gespalten (R., *B.* **38**, 3422). Gibt mit Anilin ein Anil (R., *B.* **38**, 3421). Setzt sich mit sekundären Basen, z. B. mit Methylanilin, nicht um (R., *B.* **38**, 3422).

2-Benzamino-zimtaldehyd-anil, [2-Benzamino-cinnamal]-anilin $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzamino-zimtaldehyd und Anilin in Alkohol (R., *B.* **38**, 3421). — Blaßgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, sehr wenig in

Äther, Ligroin, Wasser. Die Lösung in Eisessig ist tiefgelb. Färbt sich mit Salzsäure tiefgelb, ohne sich zu lösen. — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol Benzanilid.

2-Benzamino-zimtaldoxim $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Benzamino-zimtaldehyd und Hydroxylamin in Alkohol (R., *B.* **38**, 3420). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 170—171° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, kaum in Ligroin.

4-Dimethylamino-zimtaldehyd $C_{11}H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CHO$. *Darst.* Man löst 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in wenig konz. Schwefelsäure und tropft bei —3 bis 0° 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd hinzu (MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 133°; leicht löslich in organischen Mitteln, etwas löslich in Salzlösungen; färbt sich mit Salzsäure rot (M., A.). — Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Phenyl-[4-dimethylamino-styryl]-carbinol (Bd. XIII, S. 722) überführen (SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4368).

4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[2-oxy-anil], 2-[4-Dimethylamino-cinnamalamino]-phenol $C_{17}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in wäßr. Alkohol (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 411; *C.* **1907** I, 109). — Bräunliche Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 143°. Leicht löslich in organischen Mitteln. In konz. Schwefelsäure dunkelgelb löslich.

4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[4-oxy-anil], 4-[4-Dimethylamino-cinnamalamino]-phenol $C_{17}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, salzsaurem 4-Amino-phenol und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Dunkelbraune Krystalle. F: 260°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich.

4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-cinnamal]-p-phenylendiamin $C_{19}H_{23}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd und schwefelsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in wäßr. Alkohol (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 196°. In konz. Schwefelsäure dunkelgelb löslich.

2. ***Aminoderivate des ω-Methylen-acetophenons*** $C_9H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH_2$ (Bd. VII, S. 359).

ω-Anilinomethylen-acetophenon $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit β-Phenylimino-propiophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 208.

ω-Methylanilinomethylen-acetophenon $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) und Methylanilin in wäßr. Alkohol (CLAISEN, FISCHER, *B.* **21**, 1137). — Krystalle. F: 103°.

ω-Benzylanilinomethylen-acetophenon $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetaldehyd und Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) in wäßr. Alkohol (C., F., *B.* **21**, 1137). — Gelblichweiße Krystalle. F: 130°.

ω-[β-Naphthylamino-methylen]-acetophenon $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ ist desmotrop mit β-[β-Naphthylimino]-propiophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$, Bd. XII, S. 1283.

3. ***Aminoderivate des Hydrindons-(1)*** C_9H_8O (Bd. VII, S. 360).

2-Amino-hydrindon-(1) $C_9H_9ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH\cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1,6 g zerriebenem 2-Oximino-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 694) in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 10 ccm rauchender Salzsäure; man erwärmt schließlich 10 Minuten, löst das nach dem Erkalten abgesaugte Zinndoppelsalz in heißem Wasser und dampft die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung im Vakuum bei 45° ein (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2605). — Sehr unbeständig. Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-harnstoff (s. folg. Art.). Durch Behandeln des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 100° entsteht die Verbindung $\begin{matrix} CH_2\text{—}C\text{—}NH \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4\text{—}C\text{—}NH \end{matrix}>CS$ (Syst. No. 3569). — $C_9H_9ON + HCl$. Säulen oder Nadeln (aus siedendem 96%igem Alkohol). Bräunt sich von 200° an, zersetzt sich bei 230—240°. Sehr leicht löslich. — Pikrat. Nadeln. F: 152° (Zers.). — $2C_9H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Täfelchen. Bräunt sich von 200° an.

2-Ureido-hydrindon-(1), [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-harnstoff $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_9H_7O \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 g salzsaurem 2-Amino-hydrindon-(1) (s. vorangehenden Artikel) und 0,5 g Kaliumcyanat, gelöst in Wasser (G., St., *B.* **29**, 2608). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 210—211° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Alkalien.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des Benzalacetons*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 364).

3-Amino-benzalaceton $C_{10}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzalaceton (Bd. VII, S. 367) mit Eisenvitriol und Ammoniak (v. Miller, Rohde, *B.* **23**, 1885). — Öl.

3-Benzamino-benzalaceton $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-benzalaceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. M., R., *B.* **23**, 1885). — Warzen (aus Benzol). F: 125°.

4-Amino-benzalaceton $C_{10}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acet-amino-benzalaceton mit Schwefelsäure in siedender verdünnter Essigsäure (Rupe, Siebel, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 302; *C.* **1906** II, 1324). Aus 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) und Aceton in siedender 50%iger Essigsäure (R., S.). — Strohgelbe Blättchen (aus 50%igem Methylalkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin, Benzol und Toluol.

Oxim $C_{10}H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-benzal-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 302; *C.* **1906** II, 1324). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Hydrazon $C_{10}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzal-aceton und Hydrazinacetat in Alkohol mit etwas konz. Schwefelsäure (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 302; *C.* **1906** II, 1324). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 92°. Löslich in verd. Salzsäure mit tief dunkelroter Farbe; bei Zusatz von konz. Salzsäure entfärbt sich die Lösung.

4-Dimethylamino-benzalaceton $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Aceton in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumhydroxyd (Sachs, Lewin, *B.* **35**, 3576; Rupe, Siebel, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 303; *C.* **1906** II, 1324). — Schwach gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 132° (R., Sie.). Sintert bei 130°, schmilzt bei 134—135° (Sa., L., *B.* **39**, 3785). Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (R., Sie.). Löslich in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe, die durch einen Überschuß von Säure verschwindet (R., Sie.).

Oxim $C_{12}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (Rupe, Siebel, *Zeitschr. f. Farbenindustrie* **5**, 303; *C.* **1906** II, 1324). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

4-Diäthylamino-benzalaceton $C_{14}H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) in Alkohol mit Aceton in Gegenwart von wenig Alkali (Sachs, Michaelis, *B.* **39**, 2168). — Rötlichgelbe Spieße (aus Alkohol). F: 164°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leichter in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther.

4-Acetamino-benzalaceton $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd und Aceton mit ½%iger Natronlauge (Rupe, Siebel, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 301; *C.* **1906** II, 1324). — Mattgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

4-Benzamino-benzalaceton $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzalaceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 302; *C.* **1906** II, 1324). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-benzalaceton] $C_{21}H_{20}O_2N_2S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 4-Amino-benzalaceton mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 302; *C.* **1906** II, 1324). — Schwach gelbbraunes Pulver. F: 162°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. ***Aminoderivate des ω-Äthyliden-acetophenons*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 368).

ω-[α-Amino-äthyliden]-acetophenon $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH_2$ ist desmotrop mit β-Imino-butyrophenon (Benzoylaceton-imid) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):NH$ Bd. VII, S. 683.

ω-[α-Methylamino-äthyliden]-acetophenon $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-Methylimino-butyrophenon (Benzoylaceton-methylimid) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_3$, Bd. VII, S. 684.

ω-[α-Anilino-äthyliden]-acetophenon $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit β-Phenylimino-butyrophenon (Benzoylaceton-anil) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 208.

ω-[α-(3-Oxy-anilino)-äthyliden]-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ ist desmotrop mit β-[3-Oxy-phenylimino]-butyrophenon [Benzoyl-aceton-(3-oxy-anil)] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot OH$, Bd. XIII, S. 415.

ω-[α-p-Anisidino-äthyliden]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-[4-Methoxy-phenylimino]-butyrophenon [Benzoylaceton-(4-methoxy-anil)] $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, Bd. XIII, S. 457.

ω-[α-Ureido-äthyliden]-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit β-Carbaminylimino-butyrophenon (Benzoylaceton-carbaminylimid) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 684.

3. ***Aminoderivate des α-Methyl-zimtaldehyds*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 369.)

3-Amino-α-methyl-zimtaldehyd $C_{10}H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Eingießen einer alkoh. Lösung von 5 g 3-Nitro-α-methyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 369) in ein heißes Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak; man filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (v. Miller, Kinkelin, *B.* **19**, 1248). — Krystallinisch. F: 60°. Sehr unbeständig; wandelt sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation um.

3-Acetamino-α-methyl-zimtaldehyd $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Amino-α-methyl-zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid (v. M., K., *B.* **19**, 1249). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 120°.

4. ***Aminoderivat des α-Methylen-propiophenons*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$.

α-Anilinomethylen-propiophenon $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit β-Phenylimino-isobutyrophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 208.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivat des ω-Propyliden-acetophenons*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$.

ω-[α-(3-Oxy-anilino)-propyliden]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ ist desmotrop mit β-[3-Oxy-phenylimino]-valerophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot C_6H_4\cdot OH$, Bd. XIII, S. 415.

2. ***Aminoderivate des α-Methylen-butyrophenons*** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH_2$.

α-Anilinomethylen-butyrophenon $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α-Phenyliminomethyl-butyrophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 208.

α-Methylanilinomethylen-butyrophenon $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzoyl-butyraldehyd (Bd. VII, S. 688) mit Methylanilin auf 150° (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72—73°.

4. Aminoderivat des ω-Butyliden-acetophenons $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 376).

ω-[α-(3-Oxy-anilino)-butyliden]-acetophenon $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-[3-Oxy-phenylimino]-caprophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Bd. XIII, S. 415.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Aminoderivate des Inden-(1)-ons-(3)[1] C_9H_6O (Bd. VII, S. 383).

1-Anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH$ ist desmotrop mit 1-Phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH$ ist desmotrop mit 1 Benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2-Chlor-1-methylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{10}H_8ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2-Chlor-1-methylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 696.

2-Chlor-1-dimethylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C[N(CH_3)_2]\end{smallmatrix}>CCl$ *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Dimethylamin (ZINCKE, *B.* **20**, 1270). — Tiefrot. Krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die sich beim Stehen in dicke Tafeln umwandeln. F: 140°. Löst sich farblos in verd. Salzsäure. — Wird durch Salzsäure oder Kalilauge in Dimethylamin und 2-Chlor-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 695) zerlegt. — $2C_{11}H_{10}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelb; krystallinisch.

2-Chlor-1-äthylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2-Chlor-1-äthylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 696.

2-Chlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2-Chlor-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2-Chlor-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}ONCl = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2-Chlor-1-benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-amino-inden-(1)-on-(3) $C_9H_2ONCl_5 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH_2)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-imino-indanon-(3), Bd. VII, S. 697.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_6ONCl_5 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-toluidino-inden-(1)-on-(3) $C_{16}H_8ONCl_5 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CCl$ ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-tolylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 913.

2-Brom-1-äthylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{11}H_{10}ONBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>CBr$ ist desmotrop mit 2-Brom-1-äthylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 697.

2-Brom-1-anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CBr$ ist desmotrop mit 2-Brom-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2-Brom-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) $C_{16}H_{12}ONBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CBr$ ist desmotrop mit 2-Brom-1-benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2. Aminoderivate des 1-Phenyl-cyclohexen-(3)-ons-(5) $C_{12}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_6H_7O$.

3-Anilino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\text{——}CO\\CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Phenyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 209.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Inden" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

3-Äthylanilino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{20}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 & CO\\ CH_2\cdot C[N(C_2H_5)\cdot C_6H_5] & \end{matrix}>CH$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil (Bd. XII, S. 209) durch Kochen mit überschüssigem Äthyljodid und der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 306). — F: 135°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° Äthylanilin.

3-p-Toluidino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{19}H_{19}ON$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 & CO\\ CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) & \end{matrix}>CH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-p-tolylimid, Phenyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid, Bd. XII, S. 913.

3-p-Phenetidino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{20}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 & CO\\ CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5) & \end{matrix}>CH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-[4-äthoxy-anil], Phenyldihydroresorcin-mono-[4-äthoxy-anil], Bd. XIII, S. 457.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Aminoderivat eines Methyl-naphthyl-ketons $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[2-amino-naphthyl-(x)]-keton, C-Acetyl-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{11}ON$ = $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch sehr andauerndes Kochen von Acetyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1284) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit kochender verdünnter Salzsäure (KÖHLER, D. R. P. 56971; *Frdl.* **3**, 22). — Gelbliche Blättchen. F: 106°. — Hydrochlorid. Gelbe Warzen.

2. Aminoderivate des 3-Benzal-camphers $C_{17}H_{20}O$ (Bd. VII, S. 407).

3-[4-Dimethylamino-benzal]-campher $C_{19}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Campher-natrium (Bd. VII, S. 108) in Äther (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1492). — Dunkelgelbe Blättchen. F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{24}$: +758° (in absol. Alkohol, 0,0977 g in 10 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{23}$: +356° (0,1186 g gelöst in 2 ccm konz. Salzsäure, dann auf 20 ccm verdünnt). Ziemlich leicht löslich in konzentrierten, schwer in verdünnten Säuren. — $C_{19}H_{25}ON + HCl$. *B.* Aus der Base in Äther mit Chlorwasserstoff. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver; löslich in überschüssiger Salzsäure, wird durch Wasser sofort zersetzt.

$$\begin{matrix}H_2C & — & C(CH_3) & — & CO\\ | & & C(CH_3)_2 & & |\\ H_2C & — & CH & — & C:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$$

3-[4-Diäthylamino-benzal]-campher $C_{21}H_{29}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2\end{matrix}$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (H., B., *C. r.* **148**, 1493). — Gelbe Tafeln. F: 78—79°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: +740° (in absol. Alkohol; 0,0990 g in 10 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{23}$: +321° (0,0973 g gelöst in 1,5 ccm konz. Salzsäure, dann auf 20 ccm verdünnt). Löslich in konz. Säuren, schwer in verd. Säuren. — $C_{21}H_{29}ON + HCl$. Weißes Pulver. Löslich in konz. Salzsäure, wird durch Wasser sofort zersetzt.

3-[α-Amino-benzal]-campher $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:C(NH_2)\cdot C_6H_5\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-[α-Imino-benzyl]-campher, Bd. VII, S. 737.

3-[α-Anilino-benzal]-campher-anil $C_{29}H_{30}N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot C_6H_5\\ C:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Benzoyl-campher-dianil, Bd. XII, S. 210.

3-[α-Acetylanilino-benzal]-campher-anil $C_{31}H_{32}ON_2$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot C_6H_5\\ C:C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des 3-[α-Anilino-benzal]-campher-anils (Bd. XII, S. 210) mit Essigsäureanhydrid (FORSTER, *Soc.* **83**, 106). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des Benzophenons* $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 410).

Monoaminoderivate des Benzophenons.

2-Amino-benzophenon und seine Derivate.

2-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) durch Kochen in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) (GEIGY, KÖNIGS, *B.* **18**, 2403) oder durch Eintragen in eine heiße Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1303). Bei der Reduktion von 2-Nitrobenzophenon mit siedender alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, neben anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **148**, 493; *Bl.* [4] **5**, 279; *A. ch.* [8] **19**, 225). Durch Kochen der N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1901) in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid, Behandeln der Benzollösung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid und Erwärmen des so erhaltenen 2-p-Toluolsulfamino-benzophenons (S. 79) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4276; STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3118). Durch Eintragen eines Gemisches aus 10 g 2-Benzoyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 749) und 30 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge in Natriumhypobromitlösung, hergestellt aus 15 g Natriumhydroxyd, 100 ccm Wasser, 15 g Brom, bei höchstens 8^0; man versetzt die filtrierte Lösung mit 5 ccm Alkohol und erhitzt zum Sieden (GRAEBE, ULLMANN, *A.* **291**, 13). — Hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 105—106^0 (GEI., KÖ.; U., B.), 110—111^0 (CA.). — Liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd bis auf 350^0 Acridon (Syst. No. 3187) (GR., U., *A.* **291**, 15). Gibt mit schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung 3-Phenyl-anthranil $C_6H_4<\overset{C-C_6H_5}{\underset{N}{|}}>O$ (Syst. No. 4199) (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* **42**, 1725). Wird von Natriumamalgam in wäßr. Alkohol in 2-Amino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) umgewandelt (GA., STE., *B.* **29**, 1304). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130^0 entsteht dimeres Anhydro-[2-amino-benzophenon] $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5):N}{N:C(C_6H_5)}>C_6H_4$ (Syst. No. 3496) (SONDHEIMER, *B.* **29**, 1273). 2-Amino-benzophenon zerfällt beim Erhitzen mit Zinkchlorid und wenig Wasser auf 200^0 in Anilin und Benzoesäure (KÖNIGS, NEF, *B.* **19**, 2431). Durch Diazotierung von 2-Amino-benzophenon und Erwärmen der wäßr. Diazoniumsalzlösung entsteht als Hauptprodukt Fluorenon (Bd. VII, S. 465) (STAEDEL, *B.* **27**, 3363; **28**, 111; GR., U., *A.* **291**, 14) neben wenig 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) (GR., U., *A.* **291**, 14). Durch Diazotierung von 2-Amino-benzophenon in Salzsäure mit Natriumnitrit und Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Natriumsulfitlösung entstehen 2-Oxy-3-phenyl-indazol $C_6H_4<\overset{C \cdot C_6H_5}{\underset{N}{|}}>N \cdot OH$ (Syst. No. 3487) und 3-Phenyl-indazol (Syst. No. 3487) (AUWERS, *B.* **29**, 1265, 1269). Beim Behandeln von 2-Amino-benzophenon in verd. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Kalilauge im Wasserbade erhält man als Hauptprodukt das 2-Amino-benzophenon-oxim vom Schmelzpunkt 156^0 (S. 77) (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2382). Bei 3—4-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von 2-Amino-benzophenon mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 130—140^0 wird 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) gebildet (AU., v. M., *B.* **24**, 2386). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Brombenzol und Kupferpulver im Druckrohr erhält man 2-Anilino-benzophenon (S. 77) (GOLDBERG, *B.* **40**, 4541). Beim Kochen von 2-Amino-benzophenon mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und verd. Schwefelsäure erfolgt Bildung von 2-Methyl-8-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3189) (GEI., KÖ., *B.* **18**, 2406). Beim Kochen mit Aceton und Kali in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 2-Methyl-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (GEI., KÖ., *B.* **18**, 2406). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Harnstoff auf 195^0 entsteht 4-Phenyl-chinazolon-(2) $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5):N}{NH——CO}$ (Syst. No. 3572) (GA., STE., *B.* **29**, 1310). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2-Amino-benzophenon in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis, Salmiak und Ammoniak entsteht Methyl-phenyl-[2-amino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 712) (STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3119).

Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Schmilzt bei 179—180^0 unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; löslich in salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol (GR., U., *A.* **291**, 14). — $C_{13}H_{11}ON + H_2SO_4$. Kryställchen. F: 112—113^0; schwer löslich (STOE., FI.).

2-Amino-benzophenon-oxime, Phenyl-[2-amino-phenyl]-ketoxime $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

a) Höherschmelzende Form, syn-2-Amino-benzophenon-oxim $C_{13}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. v. MEYENBURG, *B.* **26**, 1657 [1]). — *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Amino-benzophenon in verdünntem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Kalilauge im Wasserbade (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2382). Beim Kochen des niedrigerschmelzenden 2-Amino-benzophenon-oxims (s. u.) mit Natronlauge (AUWERS, *B.* **29**, 1257, 1265). — Nädelchen oder vierseitige Blättchen. F: 156°; schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2382). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AU., *Ph. Ch.* **12**, 701. — Wird durch Diazotierung in verd. Salzsäure und Erhitzen der Lösung in 3-Phenyl-indoxazen $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ O \end{matrix} > N$ (Syst. No. 4199) übergeführt (v. MEY., *B.* **26**, 1658). Gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (S. 78) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2383). Liefert beim Stehen mit einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4496) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2383; AU., *B.* **29**, 1263; vgl. BISCHLER, *B.* **26**, 1901)[2]).

$C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ N:C(CH_3) \end{matrix} > O$

b) Niedrigerschmelzende Form, anti-2-Amino-benzophenon-oxim $C_{13}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. v. MEYENBURG, *B.* **26**, 1657 [1]). *B.* Bei 2 bis 3-stdg. Digerieren von 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ N:C(CH_3) \end{matrix} > O$ (Syst. No. 4496) mit verd. Natronlauge im Wasserbade (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2384). — Krystalle (aus Benzol). F: 125—126°; leichter löslich als das höherschmelzende Isomere (AU., *B.* **29**, 1264). — Geht beim Kochen mit Alkali in das höherschmelzende Isomere über (AU., *B.* **29**, 1257, 1265). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung nicht in Phenylindoxazen überführen (v. MEY., *B.* **26**, 1658). Gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (S. 78) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2385).

2-Methylamino-benzophenon $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzophenon (S. 79) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4276). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2-Anilino-benzophenon $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Brombenzol und Kupferpulver (GOLDBERG, *B.* **40**, 4541).

2-Acetamino-benzophenon $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2384; BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3081). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Wurde ursprünglich in einer bei 72° schmelzenden Form erhalten (AU., v. M., *B.* **24**, 2384), während als Nebenprodukt eine bei 88,5—89° schmelzende Form entstand (AU., *B.* **29**, 1263). Bei späteren Acetylierungen des 2-Amino-benzophenons entstand ausschließlich letztere Form (AU., *B.* **29**, 1263), die auch von BI., BA. (*B.* **25**, 3081) und CAMPS (*Ar.* **237**, 683) erhalten wurde. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Benzol und in kaltem Äther (BI., BA.). — Durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 2-Oxy-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (C.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 170° 2-Methyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488) (BI., BA.).

2-Acetamino-benzophenon-oxim $C_{15}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$ [3]). *B.* Man versetzt die heiße alkoholische Lösung von 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-

---

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 291; v. AUWERS, JORDAN, *B.* **57**, 800; MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60**, 1736.

[2]) Vgl. ferner die nach dem Literatur Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* **57**, 1717 und von v. AUWERS, *B.* **57**, 1723.

[3]) Zur Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, JORDAN, *B.* **57**, 800, 803.

oxdiazin] $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5):N}{N:C(CH_3)}>O$ [1]) (Syst. No. 4496) mit wenig Natronlauge und säuert dann mit verd. Salzsäure an (AUWERS, *B.* **29**, 1264). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 180°. Löslich in verd. Alkalien. — Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht das niedrigerschmelzende 2-Amino-benzophenon-oxim (S. 77). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (s. u.).

2-Acetamino-benzophenon-oximacetat $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N}$ [2]). *B.* Entsteht sowohl aus dem höherschmelzenden, wie aus dem niedrigerschmelzenden 2-Amino-benzophenon-oxim (S. 77) beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2383, 2385). Aus 2-Acetamino-benzophenon-oxim (S. 77) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (AU., *B.* **29**, 1264). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Chloroform). F: 218°; schwer löslich (AU., v. M., *B.* **24**, 2383).

2-Propionylamino-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzophenon mit überschüssigem Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3085). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol. — Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 170° 2-Äthyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488).

2-Butyrylamino-benzophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Buttersäureanhydrid im Wasserbade (BI., BA., *B.* **25**, 3087). — Rhomben (aus Alkohol). F: 56°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 170° 2-Propyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488).

2-Benzamino-benzophenon $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-Benzamino-benzophenon beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220—230°, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Zinkchlorid (Umlagerung des zunächst entstandenen Dibenzoylanilins) (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394). Aus 2-Amino-benzophenon und Benzoesäureanhydrid bei 100° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3090). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80,5°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol (BI., BA.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 170° 2.4-Diphenyl-chinazolin (Syst. No. 3492) (BI., BA.).

2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzophenon, N-Phenyl-N'-[2-benzoyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Amino-benzophenon mit Phenylsenföl (CARRÉ, *C. r.* **148**, 493; *Bl.* [4] **5**, 280; *A. ch.* [8] **19**, 226). — Weißes Krystallpulver. F: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther.

2-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Zusatz einer alkoh. Lösung von 2-Acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 396). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 102° (CH., *Soc.* **85**, 396). — Lagert sich beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° in 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon (S. 79) um (CH., *Soc.* **85**, 343).

2-[Propionyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Propionylamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Kaliumhypochloritlösung (CH., *Soc.* **85**, 396). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 107°.

2-[Benzoyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Benzamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 396). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 98°.

2-[Acetyl-brom-amino]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NBr\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Acetamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **85**, 396). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 121°.

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die Anmerkung 2 auf S. 77.

[2]) Zur Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, JORDAN, *B.* **57**, 803, 807.

2-[Propionyl-brom-amino]-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Propionylamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **85**, 396). — Gelbe Platten (aus Petroläther). F: 90°.

2-p-Toluolsulfamino-benzophenon $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des rohen N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorids in Benzollösung mit Aluminiumchlorid, neben geringen Mengen von Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. **VI**, S. 418) (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4275; STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3118). — Farblose Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 127°; leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin und Äther (U., B.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2-Amino-benzophenon (U., B.; ST., F.).

2-[p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzophenon $C_{21}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-p-Toluolsulfamino-benzophenon und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4276). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

5-Chlor-2-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 344). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 100°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Petroläther.

5-Chlor-2-acetamino-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon (S. 78) beim Erhitzen mit 0,5% Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig im geschlossenen Rohr im Wasserbade (CH., *Soc.* **85**, 343). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

5-Chlor-2-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, eiskalten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 344). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 107°.

5-Nitro-2-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 5 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit 20 ccm alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1695). — Gelbrote Prismen mit blauem Reflex. F: 161,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Aus der gelbroten Lösung in Säuren fällt Wasser die Base wieder aus. — Durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung wird 2-Nitro-fluorenon (Bd. VII, S. 469) neben etwas 5-Nitro-2-oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 157) gebildet.

5-Nitro-2-anilino-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 1 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit 1 ccm Anilin und 1 g Kaliumcarbonat (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 300). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Benzol, heißem Alkohol und heißem Äther. — Gibt in siedendem Eisessig mit konz. Schwefelsäure 2-Nitro-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092).

5-Nitro-2-o-anisidino-benzophenon $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei ³/₄-stdg. Erhitzen von 2 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit 4 ccm o-Anisidin und 2 g Kaliumcarbonat auf 215° (U., E., *B.* **39**, 309). — Hellgelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln oder grüngelbe in Alkohol leichter lösliche Blättchen. Beide Formen können ineinander übergeführt werden und schmelzen bei 139°. In der Siedehitze leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin mit gelber Farbe; leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen violett. — Bei ½-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° entsteht 7-Nitro-4-methoxy-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3121).

2'-Nitro-2-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.2'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Eisenpulver und Eisessig, neben sehr viel 2.2'-Diamino-benzophenon (S. 87) (HEYL, *B.* **31**, 3033; *J. pr.* [2] **59**, 439). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

3.5-Dinitro-2-amino-benzophenon $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende Lösung von 1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon

(Bd. VII, S. 428) in 10—15 ccm Amylalkohol (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 359). — Gelbbraune Nadeln (aus Amylalkohol oder Eisessig). F: 166°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Äther; in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, besser in Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelbbrauner Farbe. — Läßt sich durch Diazotieren in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf ca. 80° in 2.4-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470) überführen.

3.5-Dinitro-2-äthylamino-benzophenon $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon in Benzol und einer alkoh. Äthylaminlösung (U., B., *B.* **39**, 361). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Eisessig und Äther, reichlicher beim Erwärmen.

3.5-Dinitro-2-anilino-benzophenon $C_{19}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon mit Anilin (U., B., *B.* **39**, 361). — Orangerote Nadeln. F: 206°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Chloroform; die Lösungen sind orangegelb. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dinitro-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092).

3.5-Dinitro-2-α-naphthylamino-benzophenon $C_{23}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 2 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon in 70—80 ccm Alkohol mit 2 g α-Naphthylamin (U., B., *B.* **39**, 364). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 190°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Eisessig und Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° das Dinitrophenylbenzoacridin der Formel I (Syst. No. 3095).

I. [Strukturformel: C_6H_5, C, N, NO_2, NO_2] II. [Strukturformel: C_6H_5, C, N, NO_2, NO_2]

3.5-Dinitro-2-β-naphthylamino-benzophenon $C_{23}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des entsprechenden α-Naphthylamin-Derivates (s. o.) (U., B., *B.* **39**, 365). — Orangerote Nädelchen (aus Eisessig oder Amylalkohol). F: 208°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich in siedendem Eisessig und siedendem Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure das Dinitrophenyl-benzoacridin der Formel II (Syst. No. 3095).

3.5-Dinitro-2-[2-oxy-anilino]-benzophenon $C_{19}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und 0,5 g 2-Amino-phenol in 10 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* **39**, 368). — Gelbe Blättchen (aus Amylalkohol). F: 233°. Sehr wenig löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun, in konz. Schwefelsäure weinrot gefärbt. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 5.7-Dinitro-4-oxy-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3121). Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man das 2-Nitro-4-benzoyl-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).

[Strukturformel: $CO\cdot C_6H_5$, NH, O, NO_2]

3.5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon $C_{19}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und 0,8 g p-Phenylendiamin in 10 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* **39**, 365). — Braunviolette bis rotbraune Nadeln (aus Toluol). F: 221°. Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, leicht in siedendem Toluol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 5.7-Dinitro-2-amino-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3401).

N.N'-p-Phenylen-bis-[3.5-dinitro-2-amino-benzophenon], N.N'-Bis-[4.6-dinitro-2-benzoyl-phenyl]-p-phenylendiamin $C_{32}H_{20}O_{10}N_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Neben 3.5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon aus 1,5 g (1 Mol.-Gew.) 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und 0,6 g (1 Mol.-Gew.) p-Phenylendiamin in 20 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* **39**, 367). — Ziegelrote Blättchen (aus Anilin). F: 318°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig löslich in Toluol und Eisessig, schwer in siedendem Anilin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. — Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3501).

[Strukturformel: C_6H_5, NO_2, O_2N, C, N, N, C, NO_2, NO_2, C_6H_5]

3-Amino-benzophenon und seine Derivate.

3-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) mit salzsaurem Zinnchlorür (GEIGY, KÖNIGS, *B.* **18**, 2401). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 87°; schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther (G., K.). Läßt sich durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf 35° in 3-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 157) überführen (SMITH, *B.* **24**, 4044). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 187° (G., K.).

3-Dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus seinem Jodmethylat (s. u.) durch Erhitzen im Vakuum auf 205° (BAEYER, *A.* **354**, 189). — Hellgelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 47°. — Liefert bei der Reduktion in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam 3-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696).

Jodmethylat, Trimethyl-[3-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{16}H_{18}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man behandelt 3-Amino-benzophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge und setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid um (B., *A.* **354**, 188). — Nadeln (aus Alkohol).

4.4'-Dichlor-3-amino-benzophenon $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (MONTAGNE, *R.* **21**, 27). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5°. Kp_{11}: 280°. Unlöslich in verdünnten Säuren. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung 4-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 340).

3'-Brom-x.x'-dinitro-3-amino-benzophenon $C_{13}H_8O_5N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3.3'-Dibrom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 25%igem wäßrigem Ammoniak und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° (KUNCKELL, *B.* **37**, 3485). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 250°. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

3-Amino-α.α-bis-äthylsulfon-diphenylmethan $C_{17}H_{21}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-α.α-bis-äthylsulfon-diphenylmethan (Bd. VII, S. 430) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (POSNER, *B.* **35**, 2353, 2354). — Fast weißes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 183—184°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 201°. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

4-Amino-benzophenon und seine Derivate.

4-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit Zinn und Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **37**, 605; vgl. BAE., LÖHR, *B.* **23**, 1626). Durch Erhitzen von Benzanilid (Bd. XII, S. 262) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid erhält man 4-Benzamino-benzophenon (S. 83) (HIGGIN, *Soc.* **41**, 133); ebendieses entsteht neben 2-Benzamino-benzophenon beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, zweckmäßig unter Zusatz von Zinkchlorid, auf 220—230° (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 394); man zerlegt das 4-Benzamino-benzophenon durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (HIG.; vgl. CH.). 4-Amino-benzophenon entsteht ferner durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalanil (Syst. No. 3210) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° und Kochen des entstandenen 4-Phthalylamino-benzophenons (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali (DOEBNER, *A.* **210**, 267). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124° (DOE., *A.* **210**, 268), 123° (HIG.). Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig (DOE., *A.* **210**, 268). — Liefert beim Erhitzen mit der fünffachen Menge trocknen Chlorzinks zum Schmelzen neben anderen Zersetzungsprodukten Benzoesäure und Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (DINGLINGER, *A.* **311**, 153; vgl. auch DOE., *A.* **210**, 276). Läßt sich durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsulfatlösung (DOE., *A.* **210**, 274) auf 35—40° (SMITH, *B.* **24**, 4039) in 4-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 158) überführen. Gibt beim Kochen in alkoh. Lösung mit alkalischer Hydroxylaminlösung zwei stereoisomere Oxime (S. 82) (SMITH, *B.* **24**, 4038). — Wird beim Kochen mit Chloroform und alkoholischem Kali in 4-Carbylamino-benzophenon (S. 83) übergeführt (DOE., *A.* **210**, 271). Liefert beim Erhitzen mit Pyrogallol in konz. Salzsäure auf 100° einen auf Chrombeize violett ziehenden Farbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 58689; *Frdl.* **3**, 149). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid ein Produkt, aus dem beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure unter heftiger Reaktion ein Farbsalz des 4.4'-Diamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 742) resultiert (DOE., *B.* **15**, 238). Läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Essigsäure in dimeres Anhydro-[4-amino-triphenylcarbinol] $C_{38}H_{30}N_2$ (Bd. XIII, S. 740) überführen (BAE., VI., *B.* **36**, 2794). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* **4**, 753.

$2C_{13}H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (DOE., *A.* **210**, 269). — Salz der d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) $2C_{13}H_{11}ON + C_{10}H_{16}O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 116°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton; $[\alpha]_D^{15}$: +12,2° (in Chloroform; p = 5) (HILDITCH, *Soc.* **95**, 337). — $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (DOE., *A.* **210**, 269).

4-Amino-benzophenon-oxime, Phenyl-[4-amino-phenyl]-ketoxime $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei 2-stdg. Kochen von 4-Amino-benzophenon, gelöst in Alkohol, mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (SMITH, *B.* **24**, 4038). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Äther und Eisessig.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°; in Alkohol viel löslicher als das höherschmelzende Isomere (S., *B.* **24**, 4039).

4-Dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoesäure und Dimethylanilin mit Phosphorpentoxyd im geschlossenen Rohr auf 180—200° (O. FISCHER, *A.* **206**, 88) neben anderen Produkten [1]). Durch Digerieren von 4-Amino-benzophenon mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° und Schmelzen des entstandenen 4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylats (S. 83) (DOEBNER, *A.* **210**, 270). Bei der Destillation der 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit Barythydrat (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 307) oder bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes dieser Säure (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1248; *Bl.* [3] **25**, 170). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Carbinolbase des Malachitgrüns, Bd. XIII, S. 743) mit konz. Salzsäure auf 180° (DOEBNER, *A.* **217**, 257). — *Darst.* Man erhitzt 20 Tle. Benzanilid mit 40 Tln. Dimethylanilin und 20 Tln. Phosphoroxychlorid, so daß die Temperatur des Gemisches nicht 120° überschreitet, kocht nach Beendigung der Reaktion 1—2 Stunden und zerlegt das zunächst entstandene Anil $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ durch Eintragen in warme verdünnte Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* **1**, 45). — Blätter (aus Alkohol). F: 90° (D., *A.* **217**, 257), 91° (LI., SEY.), 92° (H., GU.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol und in Äther (D., *A.* **217**, 257). Sehr schwache Base, wird aus der Lösung in konzentrierten Mineralsäuren durch Wasser gefällt (D., *A.* **217**, 258). — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) (ALBRECHT, *B.* **21**, 3293). Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-$\alpha.\alpha'$-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824), beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol $\alpha.\beta$-Diphenyl-$\alpha.\beta$-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 292) (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* **39**, 3768). Gibt beim Erhitzen mit einer Lösung von Oxalylchlorid in Petroläther oder Äther 4-Dimethylamino-benzophenonchlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (vgl. Bd. XIII, S. 903), dessen salzsaures Salz man aus der Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff als äußerst feuchtigkeitsempfindlichen, bei 110—120° schmelzenden, farblosen Niederschlag erhält (STAUDINGER, *B.* **42**, 3980). Wird durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 130° in 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1928) übergeführt (WI., GO., *B.* **39**, 3773). Verbindet sich mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung zu 4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylat (S. 83) (D., *A.* **210**, 270). Wird durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid auf 60—70° in ein Produkt übergeführt, das beim Erhitzen mit Dimethylanilin Malachitgrün (Bd. XIII, S. 743) liefert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27789; *Frdl.* **1**, 84). Kondensation mit aromatischen Aminen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu Farbstoffen: LEMOULT, *C. r.* **132**, 887. 4-Dimethylamino-benzophenon läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol zunächst in Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 713) überführen, das bei 130° unter Wasserabspaltung in α-Phenyl-α-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XII, S. 1333) übergeht (FECHT, *B.* **40**, 3902). Über Bildung von analogen Äthylenderivaten durch Einw. von magnesiumorganischen Verbindungen auf 4-Dimethylamino-benzophenon vgl. BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349.

$C_{15}H_{15}ON + HCl$. Krystalle. F: 129—130° (STAUDINGER, *B.* **42**, 3981).

4-Dimethylamino-benzophenon-anil $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzanilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster

[1]) Nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] beweist NEUNDLINGER (*A.* **409**, 182), daß das von FISCHER erhaltene 4-Dimethylamino-benzophenon durch Benzoesäure-methylanilid und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan verunreinigt war.

Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 151°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-benzophenon-[2.4-dimethyl-anil] $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benz-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1119) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver. F: 121°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-benzophenon-α-naphthylimid $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1233) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 167°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-benzophenon-oxim $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoholisch-wäßriger Lösung (Merck, D. R. P. 167053; *C.* **1906** I, 720). — Farblose Prismen. F: 152—154°. — Bei der Einw. von Reduktionsmitteln entsteht 4-Dimethylamino-benzhydrylamin (Bd. XIII, S. 246).

4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylat, Trimethyl-[4-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid $C_{16}H_{18}ONI = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr bei 100° (Doebner, *A.* **210**, 269). — Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und 4-Dimethylamino-benzophenon. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Diäthylamino-benzophenon $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthylanilin, beim Erhitzen von 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 746) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° (Doebner, *A.* **217**, 265). Durch Erwärmen von Benzanilid mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid und Zersetzen des entstandenen Anils mit verdünnter Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78° (D.), 78—79° (H. F.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (D.).

Oxim $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoholisch-wäßriger Lösung (Merck, D. R. P. 167053; *C.* **1906** I, 720). — Farblose Nadeln. F: 175—177°.

4-Methylanilino-benzophenon $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzanilid mit Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) und Phosphoroxychlorid und Spaltung des entstandenen Anils mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelblichweiße Krystalle (aus Petrolnaphtha). F: 82°. Kaum noch basisch.

4-Methylbenzylamino-benzophenon $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzanilid mit Methylphenylbenzylamin (Bd. XII, S. 1024) und Phosphoroxychlorid und Zerlegung des entstandenen Anils mit verdünnter Salzsäure (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelblichweiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Kaum basisch. Fast unlöslich in Salzsäure.

4-Carbylamino-benzophenon, 4-Isocyan-benzophenon $C_{14}H_9ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:C<$. *B.* Beim Kochen von 10 g 4-Amino-benzophenon mit 8 g Chloroform und alkoh. Kali; der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und das 4-Carbylamino-benzophenon durch Äther ausgeschüttelt (Doebner, *A.* **210**, 271). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht nur in der Wärme widerlich. F: 118—119°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. — Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und 4-Amino-benzophenon gespalten.

4-Acetamino-benzophenon $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzophenon mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (Doebner, *A.* **210**, 270). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

4-Propionylamino-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. Farblose Platten (aus Alkohol). F: 139° (Chattaway, *Soc.* **85**, 397).

4-Benzamino-benzophenon $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220—230°, zweckmäßig unter Zusatz von Zinkchlorid, neben 2-Benzamino-benzophenon (Chattaway, *Soc.* **85**, 394). Durch Erhitzen von Benzanilid (Bd. XII, S. 262) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid (Higgin, *Soc.* **41**, 133). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzophenon und Benzoylchlorid (Doebner, *A.* **210**, 271). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (D.), 150° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig (D.). Wird durch alkoh. Alkali (D.) oder verd. Salzsäure (H.) in Benzoesäure und 4-Amino-benzophenon gespalten.

4-Äthoxalylamino-benzophenon, [4-Benzoyl-phenyl]-oxamidsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Oxalester (Bd. II, S. 535) im Druckrohr bei 200° (DINGLINGER, *A.* **311**, 148). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther.

4-Carbomethoxyamino-benzophenon, [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (DINGLINGER, *A.* **311**, 148). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Zerfällt beim Schmelzen in Methylalkohol und 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.).

4-Carbäthoxyamino-benzophenon, [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Benzoyl-phenyl]-urethan $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Chlorameisensäureäthylester in Äther (DOEBNER, *A.* **210**, 273). Aus 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.) und Äthylalkohol (DINGLINGER, *A.* **311**, 149). — Blätter (aus Alkohol). F: 189°; schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol, leicht in Chloroform, Äther und siedendem Eisessig (DOE.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in 4-Amino-benzophenon, Kohlendioxyd und Äthylalkohol (DOE.).

N.N'-Bis-[4-benzoyl-phenyl]-harnstoff $C_{27}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzophenon mit 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.) in Benzollösung oder beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd (Bd. III, S. 13) in die siedende Lösung von 4-Amino-benzophenon in wasserfreiem Benzol (DINGLINGER, *A.* **311**, 150). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

4-Thioureido-benzophenon, [4-Benzoyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Benzoyl-phenylsenföl (s. u.) mit alkoh. Ammoniak (DI., *A.* **311**, 151). — Blättchen. F: 198°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol.

N.N'-Bis-[4-Benzoyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{27}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CS$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4-Amino-benzophenon mit Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Kali (DOEBNER, *A.* **210**, 273). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leichter in Chloroform.

4-Carbonylamino-benzophenon, 4-Benzoyl-phenylisocyanat, 4-Benzoyl-phenylcarbonimid $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CO$. *B.* Aus [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäuremethylester (s. o.) durch Schmelzen (DINGLINGER, *A.* **311**, 149). — Gelbes, körniges Pulver (aus Benzol). F: 201°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren teilweise.

4-Thiocarbonylamino-benzophenon, 4-Benzoyl-phenylisothiocyanat, 4-Benzoyl-phenylsenföl $C_{14}H_9ONS = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-benzoyl-phenyl]-thioharnstoff (s. o.) beim Destillieren mit Phosphorsäure (D: 1,7) (DI., *A.* **311**, 150). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 122°.

4-Benzoyl-anil des Cinnamoylameisensäure-[4-benzoyl-anilids], α-[4-Benzoyl-phenylimino]-β-benzal-propionsäure-[4-benzoyl-phenylamid] $C_{36}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzophenon mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in absolut-alkoholischer Lösung (DI., *A.* **311**, 152). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 180°.

4-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoholische Lösung von 4-Acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 396). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 124° (CH., *Soc.* **85**, 396). — Lagert sich beim Stehen in Chloroform-Eisessiglösung in 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon um (CH., *Soc.* **85**, 342).

4-[Propionyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Propionylamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 397). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 129°.

4-[Benzoyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Kaliumhypochloritlösung (CH., *Soc.* **85**, 397). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 107°.

4-[Acetyl-brom-amino]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Acetamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **85**, 397). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 151°.

4-[Propionyl-brom-amino]-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Propionylamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **85**, 397). — Blaßgelbe Platten (aus Petroläther). F: 123°.

4-[Benzoyl-brom-amino]-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot N_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **85**, 397). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 93°.

4-Benzolsulfamino-benzophenon $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (CH., *Soc.* **85**, 397).

4-p-Tuluolsulfamino-benzophenon $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 184° (CH., *Soc.* **85**, 398).

4-[(d-Campher)-β-sulfonylamino]-benzophenon[1]) $C_{23}H_{25}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CH_2}$. *B.* Man erhitzt 4-Amino-benzophenon mit [d-Campher]-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* **95**, 339). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 168°. $[\alpha]_D^{21}$: +57,1° (in Chloroform; p = 5).

4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzolsulfamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 397). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 114°.

4-[p-Toluolsulfonyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{20}H_{16}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-p-Toluolsulfamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 398). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 116°.

4-Nitrosamino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ s. Syst. No. 2200.

3-Chlor-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, *Soc.* **85**, 342). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 140°.

3-Chlor-4-acetamino-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon (S. 84) beim Stehen in Chloroform-Eisessiglösung (CH., *Soc.* **85**, 342). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 99,5°.

3-Chlor-4-propionylamino-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 107,5° (CH., *Soc.* **85**, 343).

3-Chlor-4-benzamino-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 126°; schwer löslich in Alkohol (CH., *Soc.* **85**, 342).

3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 342). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 102°. — Verwandelt sich beim Erhitzen in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig auf 130—140° in 3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon.

3-Chlor-4-[propionyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{16}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-4-propionylamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 343). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 114°.

3-Chlor-4-[benzoyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{20}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-4-benzamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* **85**, 343). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 123°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

3.5-Dichlor-4-amino-benzophenon $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (CH., *Soc.* **85**, 345). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 137°.

3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von 3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig auf 130—140° (CH., *Soc.* **85**, 344). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

3.5-Dichlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon $C_{15}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon zu einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (CH., *Soc.* **85**, 345). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 118°.

3-Nitro-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 130° (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3772). — Gelbe Nädelchen. F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-4-äthylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon und alkoh. Äthylamin (SCH., *B.* **24**, 3772). — Gelbe Nadeln. F: 99—100°.

3-Nitro-4-anilino-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit Anilin (SCH., *B.* **24**, 3772). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

3'-Nitro-4-dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Nitro-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 267) mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid im Wasserbade und Zerlegung des entstandenen Produkts mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 42853; *Frdl.* **1**, 598). — Gelbes Krystallpulver. F: 173°. Schwer löslich in Alkohol.

4'-Brom-3-nitro-4-amino-benzophenon $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 130° (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3773). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 171°.

4'-Brom-3-nitro-4-anilino-benzophenon $C_{19}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon und Anilin (SCH., *B.* **24**, 3773). — Gelbe Nadeln. F: 180°.

3.5-Dinitro-4-amino-benzophenon $C_{13}H_9O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) in Alkohol beim Kochen mit wäßr. Ammoniak (ULLMANN, *A.* **366**, 99). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe.

3.5-Dinitro-4-anilino-benzophenon $C_{19}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon mit Anilin in Alkohol (U., *A.* **366**, 99). — Orangegelbe Nadeln. F: 211°. Kaum löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig.

3.5-Dinitro-4-[2-oxy-anilino]-benzophenon $C_{19}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in Alkohol (U., *A.* **366**, 100). — Ziegelrote Krystalle. F: 220° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge das 4-Nitro-2-benzoyl-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).

NO2
NH
O
·CO·C6H5

3.5-Dinitro-4-[2-mercapto-anilino]-benzophenon $C_{19}H_{13}O_5N_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und salzsaurem 2-Amino-thiophenol in siedendem Alkohol (U., *A.* **366**, 101). — Gelbe Krystalle. F: gegen 200° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol mit Orangefarbe. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und Natronlauge das 4-Nitro-2-benzoyl-phenthiazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).

NO2
NH
S
·CO·C6H5

3'-Brom-x.x'-dinitro-4-amino-benzophenon $C_{13}H_8O_5N_3Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3.4'-Dibrom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) oder von 4'-Chlor-3-brom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit konzentriert-wäßrigem Ammoniak und etwas Alkohol auf 130° (KUNCKELL, *B.* **37**, 3485). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig; unlöslich in Chloroform.

Diaminoderivate des Benzophenons.

2.2'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

2.2'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinn und Salzsäure (STAEDEL, *A.* **218**, 349) oder mit Eisenpulver und Eisessig (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 436). Entsteht neben 2.2'-Diamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 237) bei der Behandlung von 2.2'-Dinitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 595) mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 331). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol), gelbe Säulen (aus Benzol). F: 134—135° (ST., *A.* **283**, 171), 132—133° (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 438). — Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-benzophenon mit Zinkstaub entsteht (neben anderen Produkten) Acridin (Syst. No. 3088) (ST., *B.* **27**, 3362). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit $ZnCl_2$ entsteht Acridon (Syst. No. 3187) (ST., *B.* **27**, 3362). Läßt sich durch Diazotierung in Bis-diazoniumsalze (Syst. No. 2200) überführen (H., *B.* **31**, 3033; *J. pr.* [2] **59**, 444; B., *J. pr.* [2] **65**, 338). Wird durch Diazotieren und darauffolgendes Verkochen mit Wasser in 1-Oxyfluorenon (Bd. VIII, S. 188) und Xanthon (Syst. No. 2467) übergeführt (ST., *A.* **283**, 175; *B.* **28**, 111; H., *B.* **31**, 3034; *J. pr.* [2] **59**, 441). Läßt sich nicht in ein Oxim oder Phenylhydrazon verwandeln (B., *J. pr.* [2] **65**, 340). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Weiße, am Licht sich rötende Blättchen. Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt (B., *J. pr.* [2] **65**, 335; vgl. ST., *A.* **218**, 349). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HBr$. Blätter. Wird durch Wasser und Alkohol bereits bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (B., *J. pr.* [2] **65**, 335). — $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2SO_4 + xH_2O$. Gelbe, verwitternde Prismen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (B., *J. pr.* [2] **65**, 336). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2H_2SO_4$. Rötliche Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *J. pr.* [2] **65**, 337). — Pikrat $C_{13}H_{12}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadelbüschel (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 164 und 165°; leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther (B., *J. pr.* [2] **65**, 337).

2.2'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-2.2'-diamino-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 2.2'-Diamino-benzophenon durch Methylalkohol im Druckrohr bei 100° (BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 340). Aus N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester (Syst. No. 1894) und 2-Dimethylamino-phenylmagnesiumjodid (Syst. No. 2337) in Äther (BAEYER, *B.* **38**, 2764). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (BE.), 122° (BAE., *B.* **38**, 2765; *A.* **354**, 192). Mit Wasserdampf flüchtig (BE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (BE.). In Eisessig mit gelber Farbe löslich; in Mineralsäuren farblos löslich (BAE., *B.* **38**, 2765). — Wird bei gelinder Reduktion nicht angegriffen, bei energischer unter Abspaltung von Dimethylanilin zersetzt (BE.). Gibt kein Oxim, Phenylhydrazon oder Imid (BE.). — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2H_2SO_4$. Weißgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (BE.). — Pikrat $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160—162°; löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser (BE.).

2.2'-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-benzophenon und Essigsäureanhydrid (STAEDEL, *A.* **218**, 349; BERTRAM, *J. pr.* [2] **65**, 338). Aus 2.2'-Diamino-benzophenon, gelöst in Alkohol, mit etwas mehr als der bezeichneten Menge Thioessigsäure auf dem Wasserbade (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 438). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); gelbe Prismen (aus Essigester). F: 154° (H., *B.* **31**, 3033; *J. pr.* [2] **59**, 438; B.).

2.3'-Diamino-benzophenon und sein Derivat.

2.3'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Bei der Reduktion von 2.3'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (STAEDEL, *A.* **283**, 173). — Goldgelbe Täfelchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Gelbbraune, in Alkohol sehr leicht lösliche Täfelchen.

2.3'-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. Säulchen. F: 167° (STAE., *A.* **283**, 173).

2.4'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

2.4'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (STAEDEL, *A.* **283**, 171). — *Darst.* 2.4'-Dinitro-benzophenon wird in Eisessig gelöst und durch Eingießen der Lösung in Wasser als sehr fein verteilter Niederschlag gefällt; zur innigen Mischung des getrockneten Niederschlages mit 3 Tln. Eisenpulver werden allmählich $1^1/_2$ Tle. Eisessig hinzugegeben; zuletzt wird erwärmt, die mit Soda verriebene Masse mit Wasser angefeuchtet und mit Alkohol extrahiert (BENÖHR, *J. pr.* [2] **65**, 310). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 128—129°; leicht löslich in Alkohol (ST.). — Liefert weder ein Oxim noch ein Phenylhydrazon (B.). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HBr$. Tafelförmige Krystalle, die beim Trocknen Bromwasserstoff verlieren (B.).

2.4′-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 2.4′-Diamino-benzophenon durch Acetanhydrid (STAEDEL, *A.* **283**, 172; BENÖHR, *J. pr.* [2] **65**, 312) oder Thioessigsäure (B.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (B.).

5-Chlor-2-amino-4′-dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{15}ON_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-anthranil (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. **4345**) mit Zinkstaub in saurer Lösung (ZINCKE, PRENNTZELL, *B.* **38**, 4120). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 185°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, weniger leicht in Alkohol, Äther. — Hydrochlorid. Tafeln. Wird von Wasser und Alkohol zerlegt.

Cl· C—$C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ >O N

5-Chlor-4′-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-4′-dimethylamino-benzophenon durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., P., *B.* **38**, 4121). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

3.3′-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

3.3′-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 3.3′-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium (CHANCEL, *A.* **72**, 281), mit Zinn und Salzsäure (STAEDEL, *A.* **194**, 356) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2296) in Eisessig (BAEYER, *A.* **354**, 193). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (ST., *A.* **283**, 170), 173—174° (G., R.). Die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte Verbindung schäumt beim Erhitzen auf; der Rückstand schmilzt bei 173° (B.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (CH.). — Wird von überschüssigem Natriumamalgam und Alkohol zu 3.3′-Diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) reduziert (ST., *A.* **218**, 351). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Tafeln (ST., *A.* **194**, 359). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (CH.).

Oxim $C_{13}H_{13}ON_3 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2C{:}N\cdot OH$. *B.* Bei eintägigem Kochen von 3.3′-Diamino-benzophenon mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (MÜNCHMEYER, *B.* **20**, 511). — Krystalle (aus Äther). F: 177—178°.

3.3′-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-3.3′-diamino-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Man methyliert 3.3′-Diamino-benzophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge erschöpfend, führt das erhaltene methylschwefelsaure Salz mit Kaliumjodid in das entsprechende Jodid über und erhitzt letzteres im Vakuum (BAEYER, *A.* **354**, 193). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Farblos löslich in Säuren.

3.3′-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 3.3′-Diamino-benzophenon und Essigsäureanhydrid (STAEDEL, *A.* **194**, 360). — Sechsseitige Doppelpyramiden. F: 226—227° (ST., *A.* **283**, 171).

3.4′-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

3.4′-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Bei der Reduktion von 3.4′-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2294). — Nadeln mit H_2O (aus verd. Alkohol) (STAEDEL, *A.* **283**, 174). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 98—100°, und nach dem Entwässern bei 125—126° (ST.). Schmilzt bei 131—132° (BAEYER, *A.* **354**, 179). Leicht löslich in Alkohol (ST.).

3.4′-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-3.4′-diamino-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Man erhitzt das Hydrobromid des 3.4′-Diamino-benzophenons mit Methylalkohol im Druckrohr auf 140—145°, dann nach Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure auf die gleiche Temperatur und schließlich mit Ammoniak auf 180° (BAEYER, *A.* **354**, 190). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 77—78,5°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 278—280° (Zers.). Wird von Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgoldgelbe Tafeln. Färbt sich bei 100° dunkel, zersetzt sich bei 200°.

3.4′-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}G_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 218° (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2294).

4.4′-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

4.4′-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 4.4′-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol (STAEDEL, SAUER, *B.* **11**, 1747; ST., *A.* **218**, 344) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (BILTZ, *A.* **296**, 226). Bei der Einw. von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd auf Parafuchsin (Bd. XIII, S. 750) (GEORGIEVICS, *B.* **38**, 886). Bei längerem Kochen von Parafuchsin oder von Fuchsin mit Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* **19**, 110; **22**, 988). — Prismatische Nadeln

(aus verd. Alkohol). Hexagonal rhomboedrisch (DEECKE, *A.* **296**, 227; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 91). F: 237° (W., *B.* **19**, 110; **22**, 988), 239° (ST., HAASE, *B.* **23**, 2578), 244° (korr.) (BILTZ, *A.* **296**, 226). Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser, gar nicht in kaltem; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (ST., SAUER, *B.* **11**, 1747; ST., *A.* **218**, 346). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in 4.4'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 316) überführen (ST., SAUER; ST., *A.* **218**, 354). Verwendung von 4.4'-Diamino-benzophenon zur Darstellung von Azofarbstoffen: WICHELHAUS, D. R. P. 39958; *Frdl.* **1**, 527. 4.4'-Diamino-benzophenon liefert beim Erhitzen mit salzsaurem m-Phenylendiamin einen braungelben Acridinfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 89660; *Frdl.* **4**, 1041). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Tafeln (ST., SAUER; ST., *A.* **218**, 345). — $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$. Nädelchen (aus Alkohol) (ST., *A.* **218**, 347). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (ST., SAUER; ST., *A.* **218**, 345).

Funktionelle Derivate des 4.4'-Diamino-benzophenons.

4.4'-Bis-methylamino-benzophenon $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon (S. 99) durch Kochen mit Mineralsäure (v. BRAUN, *B.* **37**, 2677). — Gelbe Krusten. F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösungen in neutralen Mitteln und in Säuren sind stark gelb gefärbt. Liefert mit Bromcyan 4.4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon zurück. — $C_{15}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen, ziemlich löslich in Wasser.

4.4'-Bis-methylamino-benzophenon-imid $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4)_2C:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von 4.4'-Bis-methylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239), Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrome (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68011; *Frdl.* **3**, 92). — Hydrochlorid. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb.

4-Methylamino-4'-dimethylamino-benzophenon $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 4-Dimethylamino-4'-methylnitrosamino-benzophenon (S. 99) mit konz. Salzsäure und Alkohol (HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* **24**, 3198). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204°.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-4.4'-diamino-benzophenon, Michlersches Keton $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$.

Bildung.

Man leitet in Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur solange Phosgen ein, bis die Gewichtszunahme der theoretisch erforderlichen Menge entspricht, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, *B.* **9**, 716; MICHLER, DUPERTUIS, *B.* **9**, 1900; vgl. hierzu auch MICHLER, MORO, *B.* **12**, 1168). MICHLERsches Keton entsteht auch bei Einw. von Chloranil auf 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) in der Wärme (KLIEGL, *B.* **39**, 1274). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERschem Hydrol, Bd. XIII, S. 698) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (ROSENSTIEHL, *Bl.* [3] **13**, 273). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid (Auramin; S. 91) durch Einw. von verd. Mineralsäuren (FEHRMANN, *B.* **20**, 2848). Durch Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) und Anilin oder aus 4-Dimethylamino-benzoesäure und Anilin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid und Zerlegen des Kondensationsproduktes (N-Phenyl-auramin) mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24, 25). Aus Krystallviolett (Bd. XIII, S. 755) beim Kochen mit Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* **19**, 109) oder bei der Einw. von Natronlauge in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (v. GEORGIEVICS, *B.* **38**, 886). Durch Erhitzen von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glykolsäure-äthylester (Syst. No. 1911) mit konz. Schwefelsäure auf 140° (GUYOT, *C. r.* **144**, 1052, 1121; *Bl.* [4] **1**, 935, 941).

Physikalische Eigenschaften.

Blättchen (aus Alkohol). F: 172—172,5° (FEHRMANN, *B.* **20**, 2845), 173—174° (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24, 25), 174° (korr.) (GRAEBE, *B.* **20**, 3262; VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 366). Siedet unter erheblicher Zersetzung oberhalb 360° (GRAEBE, *B.* **20**, 3262). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, sehr leicht in warmem Benzol (FEHRMANN, *B.* **20**, 2845). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2111. Bindungsvermögen für Chlorwasserstoff: KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 391. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: VIGNON, *Bl.* [3] **7**, 657.

Chemisches Verhalten.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERsches Hydrol, Bd. XIII, S. 698) (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* **9**, 1900; NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* **22**, 1879; MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 360; BIELECKI,

Koleniew, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1908**, 303; *C.* **1908** II, 877). Dieselbe Verbindung erhält man bei der Reduktion von Michlerschem Keton mit Natrium in Äthylalkohol (Klages, Allendorff, *B.* 31, 1002) oder Amylalkohol (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2148) oder mit Zinkstaub in amylalkoholisch-alkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27032; *Frdl.* 1, 76). Bei der elektrolytischen Reduktion von Michlerschem Keton entstehen im allgemeinen nebeneinander 4.4'-Bis-dimethyamino-benzhydrol (Kauffmann, *Z. El. Ch.* **4**, 461; Elbs, *Z. El. Ch.* **7**, 644; Elbs, Brandl, *Z. El. Ch.* **8**, 786; Escherich, Moest, *Z. El. Ch.* **8**, 850; Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C.* **1906** I, 1198) und Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) (Escherich, Moest, *Z. El. Ch.* **8**, 850). Durch Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen läßt sich die Bildung eines jeden der beiden Produkte auf Kosten des anderen stark begünstigen (Escherich, Moest, *Z. El. Ch.* **8**, 849). Beim Erhitzen von Michlerschem Keton mit Zinkstaub entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) (Nathansohn, P. Müller, *B.* **22**, 1882). Michlersches Keton liefert mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform 3.3'(?)-Dibrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (Grimaux, *C. r.* **126**, 1118), mit überschüssigem Brom in Eisessig 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (Nathansohn, Müller, *B.* **22**, 1883; vgl. Elion, *R.* **44** [1925], 101). Läßt man etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter guter Kühlung in die Lösung von Michlerschem Keton in verd. Salzsäure einfließen, so erhält man 4-Dimethylamino-4'-methylnitrosamino-benzophenon (S. 99) (Bischoff, *B.* **21**, 2453; **22**, 337; Herzberg, Polonowsky, *B.* **24**, 3198). Beim Erwärmen von Michlerschem Keton mit der äquimolekularen Menge Salpeter in konz. Schwefelsäure erhält man 3-Nitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (Nathansohn, P. Müller, *B.* **22**, 1883; vgl. Kliegl, *B.* **39**, 1266, 1267); mit 2 Mol.-Gew. Salpeter in konz. Schwefelsäure entsteht 3.3'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (S. 100) (Grimaux, *C. r.* **126**, 1117; vgl. Kliegl, *B.* **39**, 1266, 1267). Beim Kochen von Michlerschem Keton mit 10—12 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon (S. 100) (van Romburgh, *R.* **6**, 367). Zur Überführung von Michlerschem Keton in eine Mono- und eine Disulfonsäure vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 38789; *Frdl.* 1, 93. Durch Zusammenschmelzen von Michlerschem Keton mit Phosphorpentasulfid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 39074; *Frdl.* **1**, 97) oder durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Einw. von Schwefelwasserstoff auf das Reaktionsprodukt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 40374; *Frdl.* **1**, 97) entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (S. 100). Läßt sich durch Erhitzen mit Salmiak in Gegenwart von Chlorzink leicht in salzsaures Auramin (S. 91) überführen (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 99; vgl. D. R. P. 38433; *Frdl.* **1**, 102; Prud'homme, *Bl.* [3] **35**, 668). Über die Geschwindigkeit der Abspaltung von Methylgruppen beim Kochen von Michlerschem Keton mit Jodwasserstoffsäure vgl. Goldschmiedt, *M.* **27**, 859, 870. Durch Erhitzen von Michlerschem Keton mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° erhält man 4-Dimethylamino-4'-methylbenzylamino-benzophenon; mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid entsteht 4.4'-Bis-methylbenzylamino-benzophenon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* **3**, 84). Einw. von Thiophenol auf Michlersches Keton in Gegenwart von Phosphoroxychlorid: Votoček, Jelínek, *B.* **40**, 410. Michlersches Keton liefert mit α-Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid α-Naphtholblau (S. 128) (Ewer & Pick, D. R. P. 31321; *Frdl.* **1**, 90; vgl. Noelting, Saas, *B.* **46** [1913], 961). Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Brenzcatechin und konz. Schwefelsäure in Protoblau (Bd. XIII, S. 841) überführen (Sachs, Thonet, *B.* **37**, 3332). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin auf 180° Dimethylanilin, eine Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ (S. 91) und als Hauptprodukt eine braune, fluorescierende Substanz (R. Meyer, Pfotenhauer, *B.* **40**, 1448). Kondensiert sich mit 1.2.-, 2.3- und 2.7-Dioxy-naphthalin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen, die auf Chrombeize graublau bezw. blau bezw. grün färben (B. A. S. F., D. R. P. 59868; *Frdl.* **3**, 147). Mit Pyrogallol entsteht auf analoge Weise ein Triphenylmethanfarbstoff, der auf Chrombeize violett färbt (B. A. S. F., D. R. P. 59869). Derselbe Farbstoff wird aus Michlerschem Keton und Pyrogallol beim Erwärmen in verdünnter salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung erhalten (G. f. chem. Ind., D. R. P. 61326; *Frdl.* **3**, 150). Beim Erhitzen von Michlerschem Keton mit Benzoylchlorid auf 190° erhält man 4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-benzophenon (Nathansohn, Müller, *B.* **22**, 1877). Beim Behandeln von Michlerschem Keton mit Oxalylchlorid in Benzol, Dichloräthylen oder Chloroform, sowie beim Erhitzen mit Phosgen in Toluol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht die chinoide Form des Tetramethyldiaminobenzophenonchlorids (Bd. XIII, S. 245) (Staudinger, *B.* **42**, 3981). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes des Michlerschen Ketons mit Oxalylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° oder in siedendem Benzol erhält man die benzoide Form des Tetramethyldiaminobenzophenonchlorids (Stau., *B.* **42**, 3983). Beim Erhitzen von Michlerschem Keton mit Anilin bis auf 280° entsteht N-Phenyl-auramin (S. 93) (Graebe, *B.* **35**, 2619); beim Verschmelzen des Ketons mit salzsaurem Anilin bildet sich salzsaures N-Phenyl-auramin (B. A. S. F., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 101; Fehrmann, *B.* **20**, 2851). Michlersches Keton kondensiert sich mit verschiedenen sekundären und tertiären

Aminen bei Gegenwart von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Aluminiumchlorid, Phosgen usw., mit gewissen sekundären Aminen auch bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure, zu Triphenylmethanfarbstoffen (B. A. S. F., D. R. P. 27789; *Frdl.* **1**, 80; LEMOULT, *C. r.* **132**, 885). So erhält man mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid usw. Krystallviolett (Bd. XIII, S. 755) (B. A. S. F., D. R. P. 27789; *Frdl.* **1**, 80). Bei der Kondensation mit Phenyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1224) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entsteht der Diphenylnaphthylmethanfarbstoff Viktoriablau B, (Bd. XIII, S. 775) (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* **22**, 1889; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 73; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 260). Methyl-phenyl-α-naphthylamin liefert den Triphenylmethanfarbstoff Viktoriablau 4 R (Bd. XIII, S. 761) (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* **22**, 1891; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 73; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 260). Kondensation von MICHLERschem Keton mit Benzyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1225): BAYER & Co., D. R. P. 69863; *Frdl.* **3**, 146, mit Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275): J. MEYER, D. R. P. 94500; *Frdl.* **4**, 225; *C.* **1898** I, 543), mit Methyl-phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277): Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 96402; *Frdl.* **5**, 184. Über Triphenylmethanfarbstoffe aus MICHLERschem Keton und 3-Alkoxy-diarylaminen, z. B. 3'-Methoxy-4-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 412) vgl. B. A. S. F., D. R. P. 62539; *Frdl.* **3**, 142. Beim Erhitzen von MICHLERschem Keton mit salzsaurem m-Phenylendiamin auf 130—140° entsteht salzsaures N-[3-Amino-phenyl]-auramin (S. 96), durch Erhitzen mit m-Phenylendiamin und seinem salzsauren Salz auf 195—210° entsteht 3-Amino-6-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Rheonin; Syst. No. 3415) (B. A. S. F., D. R. P. 82989; *Frdl.* **4**, 173; vgl. GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3634). Kondensation von MICHLERschem Keton mit Thiodiphenylamin (Phenthiazin, Syst. No. 4198) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu einem blaugrünen Farbstoff: vgl. B. A. S. F., D. R. P. 36818; *Frdl.* **1**, 87. Bei der Reaktion zwischen MICHLERschem Keton und Methylmagnesiumjodid wurde α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 268) erhalten (FREUND, F. MAYER, *B.* **39**, 1118; BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349; vgl. FECHT, *B.* **40**, 3902; vgl. dazu auch LEMOULT, *C. r.* **157** [1913], 724; MADELUNG, VÖLKER, *J. pr.* [2] **115** [1927], 29, 41). Mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid reagiert MICHLERsches Keton unter Bildung von 4-Methoxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol, das beim Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in 4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson (S. 123) übergeht (SCHLENK, *A.* **368**, 294).

Verwendung.

MICHLERsches Keton findet Verwendung zur Darstellung des Diphenylmethanfarbstoffes Auramin (*Schultz, Tab.* No. 493), der Triphenylmethan- bezw. Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe Krystallviolett (*Schultz, Tab.* No. 516), Viktoriablau 4 R (*Schultz, Tab.* No. 522), Säureviolett (*Schultz, Tab.* No. 527, 548, 561), Viktoriablau R (*Schultz, Tab.* No. 558), Viktoriablau B (*Schultz, Tab.* No. 559), Wollgrün S (*Schultz, Tab.* No. 566), sowie des Acridinfarbstoffes Rheonin (*Schultz, Tab.* No. 607).

Additionelle Verbindungen des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenons.

Verbindung mit m-Dinitro-benzol $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_4O_4N_2$. Rote Tafeln (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 366). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelviolette Tafeln. F: 123° (v. R., *R.* **6**, 366). — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Violettrote Nadeln. F: 100° (v. R., *R.* **6**, 366).

Salze des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenons.

$C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Prismen (aus Alkohol). Gibt an Wasser alle Salzsäure ab (FEHRMANN, *B.* **20**, 2846). Zerfällt auch beim Erhitzen im Vakuum auf 150° (unter vorübergehender Braunfärbung) in Chlorwasserstoff und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (STAUDINGER, *B.* **42**, 3983). — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl + 2ICl$. *B.* Aus Chlorjodsalzsäure und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in stark salzsaurer Lösung bei 0° (SAMTLEBEN, *B.* **31**, 1144). Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 76°. — Stearinsaures Salz. F: 159° (GNEHM, RÖTHELI, *Z. Ang.* **11**, 501). — Pikrinsaures Salz $C_{17}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Purpurrote Prismen (aus Alkohol). F: 156—157°; unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, mäßig in heißem Alkohol (FEH., *B.* **20**, 2846). — Chloroplatinat $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (FEH., *B.* **20**, 2846).

Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Resorcin auf 180° (R. MEYER, PFOTENHAUER, *B.* **40**, 1448). Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°. Löslich in Säuren und Alkalien.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid, Auramin (bezüglich des Namens „Auramin" vgl. FEHRMANN, *B.* **20**, 2846; GRAEBE, *B.* **20**, 3263) $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:NH$. Zur Konstitution der Auraminbase und zur Konstitution der Auraminsalze vgl. STOCK, *J. pr.* [2] **47**, 401ff.; GRAEBE, *B.* **32**, 1681; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 283,

297; STOCK, *B.* **33**, 318; DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 988; GRAEBE, *B.* **35**, 2615; GERLINGER, *B.* **37**, 3962; SACHS, BERTHOLD, *C.* **1907** I, 1749 [1]). *B.* Beim Durchleiten von Ammoniak durch eine auf 180° erhitzte Schmelze von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) und Schwefel (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Chinonen, Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 70908; *Frdl.* **3**, 88). Beim Leiten von Ammoniak durch ein mit Salmiak und Kochsalz versetztes Gemisch von β.β-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propan (Bd. XIII, S. 262) und Schwefel bei 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 71320; *Frdl.* **3**, 89). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Schwefel, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58277; *Frdl.* **3**, 88). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (B. A. S. F., D. R. P. 70908). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzhydrol (Bd. XIII, S. 703) mit Schwefel, Kochsalz und Salmiak auf 170° (B. A. S. F., D. R. P. 58277). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzhydrol im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (B. A. S. F., D. R. P. 70908). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) mit Salmiak in Gegenwart von Chlorzink (B. A. S. F., D. R. P. 29060; *Frdl.* 1, 99; FEHRMANN, *B.* **20**, 2847; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 38433; *Frdl.* 1, 102; PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **35**, 667, 668). Aus 4-Dimethylamino-benzamid (Syst. No. 1905) und salzsaurem Dimethylanilin durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 77329; *Frdl.* **4**, 173). Bei der Oxydation von α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure (Syst. No. 1907) mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (GUYOT, *C. r.* **144**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 937, 943). — *Darst.* Man erhitzt 12,7 kg 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit 3,2 kg Schwefel bis zur Lösung des letzteren, trägt ein auf 140° vorgewärmtes Gemisch von 120 kg Kochsalz und 7 kg Salmiak ein und leitet unter ca. $^1/_4$ Atm. Überdruck trocknes Ammoniak 7 Stdn. lang ein; aus der wäßr. Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz aus (FEER, D. R. P. 53614). Die Base wird mit Ammoniak frei gemacht (FEHRMANN, *B.* **20**, 2849).

Die Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ krystallisiert aus Alkohol in farblosen (GRAEBE, *B.* **20**, 3264; SEMPER, *A.* **381** [1911], 235) Blättchen. F: 136° (GRAEBE, *B.* **20**, 3264). Unlöslich in Wasser, in warmem Äther ziemlich reichlich löslich (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 403). 100 ccm 96 volumprozentiger Alkohol lösen bei 20° 7,0 g, 100 ccm Äther lösen bei 20° 2,31 g Auraminbase (FI., SCHW.). Brechungsvermögen der alkoh. Lösung des salzsauren Salzes im Ultraviolett: FRICKE, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 882. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes im sichtbaren Teil des Spektrums: GR., *B.* **20**, 3265, im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 285. Elektrische Leitfähigkeit des salzsauren Salzes: HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 297; vgl. SIDGWICK, MOORE, *Ph. Ch.* **58**, 393 Anm. Die Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ ist ein Nichtelektrolyt (HA., OSS., *B.* **33**, 298). — Auramin wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu Leukauramin (Bd. XIII, S. 307) reduziert (KERN & SANDOZ, D. R. P. 64270; *Frdl.* **3**, 140). Auch bei Einw. von Natriumamalgam auf Auraminbase in alkoh. Lösung entsteht Leukauramin (GR., *B.* **20**, 3265). Schwefelwasserstoff bewirkt Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (FEHRMANN, *B.* **20**, 2857; GR., *B.* **20**, 3266). Auch durch Schwefelkohlenstoff wird Auraminbase in 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon übergeführt (FEH., *B.* **20**, 2859). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Wasser und sofort beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren erfolgt Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (FEH., *B.* **20**, 2847, 2848). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Anilin entsteht salzsaures N-Phenyl-auramin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 100; FEH., *B.* **20**, 2850). Mit Methylanilin erfolgt keine Reaktion (GR., *B.* **32**, 1683). Beim Erhitzen von Auraminbase mit 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin entsteht N-[4-Amino-phenyl]-auramin (S. 96), mit $^1/_2$ Mol.-Gew. p-Phenylendiauramin (S. 97) (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 403, 421).

Salzsaures Auramin färbt tanningefärbte Baumwolle rein gelb (B. A. S. F., D. R. P. 29060; FEH., *B.* **20**, 2848). Wirkt antiseptisch (STILLING, *A. Pth.* **28**, 352). Über das physiologische Verhalten s. auch FÜHNER, *B.* **39**, 2437.

Salze. $C_{17}H_{21}N_3 + HCl + H_2O$, als Farbstoff gewöhnlich Auramin schlechthin (vgl. dazu GRAEBE, *B.* **20**, 3263), als Antiseptikum gelbes Pyoktanin, Pyoktaninum aureum (vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 635) genannt. Gelbe, goldglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 267° (GR., *B.* **20**, 3264). Schwer löslich

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten: STRAUS, BORMANN, *B.* **43** [1910], 731 Anm. 3; W. J. MÜLLER, *B.* **43** [1910], 2610; SEMPER, *A.* **381** [1911], 234, 247; STRAUS, ZEIME, *B.* **46** [1913], 2269; GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47** [1914], 2127; ISMAILSKI, Ж. **47** [1915], 63; KÖGEL, *C.* **1918** II, 1098; MADELUNG, *J. pr* [2] **114** [1926], 1.

in kaltem Wasser, bedeutend leichter in Alkohol (FEHRMANN, *B.* **20**, 2848). Optisches Verhalten und Leitfähigkeit s. S. 92. — $C_{17}H_{21}N_3 + HI$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Säulen bestehend. F: 267—268° (GR., *B.* **20**, 3265). — $C_{17}H_{21}N_3 + HI + I_3$. *B.* Durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Lösung des salzsauren Salzes (PELET, GILLIÉRON, *C.* **1907** I, 1259). — Propionsaures Salz. Orangegelbe Blätter. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin; zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen (GNEHM, RÖTHELI, *Z. Ang.* **11**, 501). — Palmitinsaures Salz $C_{17}H_{21}N_3 + C_{16}H_{32}O_2$. Orangefarbenes Pulver. F: 57°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Äther (GN., RÖ., *Z. Ang.* **11**, 487). — Stearinsaures Salz. F: 68° (GN., RÖ., *Z. Ang.* **11**, 501). — Oxalsaures Salz $2C_{17}H_{21}N_3 + C_2H_2O_4$. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 193—194°; wenig löslich in Wasser, mäßig in warmem Alkohol (FEH., *B.* **20**, 2850). — Rhodanwasserstoffsaures Salz $C_{17}H_{21}N_3 + HSCN$. Rotgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 220—221° (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 440; vgl. GR., *B.* **20**, 3265). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol (FI., SCH.). — Pikrinsaures Salz $C_{17}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Scheint zwischen 230—236° zu schmelzen; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (FEH., *B.* **20**, 2850). — Salz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) $C_{17}H_{21}N_3 + C_{10}H_6O_5S$. Blauschwarzschimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (SACHS, BERTHOLD, *C.* **1907** I, 1749). — Chloroplatinat $2C_{17}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (FEH., *B.* **20**, 2848).

N-Methyl-auramin $C_{18}H_{23}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{:}N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid $C_{18}H_{23}N_3 + HI$ entsteht beim Verdunsten der Lösung der Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ (S. 91) in Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Auraminbase mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid in Benzollösung auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen von N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat-hydrojodid (S. 98) auf 90—100° (GRAEBE, *B.* **35**, 2618). Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der Auraminbase und Dimethylsulfat in kaltem Äther (ZOHLEN, *J. pr.* [2] **66**, 387). Die freie Base wurde durch Zersetzung des Hydrojodids mit verd. Natronlauge (G.) oder des methylschwefelsauren Salzes mit Ammoniak dargestellt (Z.). — Blaßgelbe, schwach grünstichige Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (Z.), 130° (G.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwerer in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Wasser (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HCl$. Gelber blättriger Niederschlag. F: 225°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HBr$. Nadeln. F: 260°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HI$. Gelbe Krystalle. F: 235—240° (G.), 259° (Z.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol; leicht löslich in Salzsäure (G.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_2$. Im durchfallenden Licht rotbraune, im auffallenden Licht hellviolette Krystalle. F: 178°; in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_4$. Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe und starkem Metallglanz. F: 128—129°; leicht löslich in warmem Alkohol (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_6$. Tiefviolette Nadeln. F: 100°; sehr leicht löslich in warmem Alkohol; verliert leicht Jod (Z.). — $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_5Br$. Fast schwarze Blättchen. Leicht löslich in Alkohol; spaltet schon im Vakuum Jod ab unter Zersetzung (Z.). — $2C_{18}H_{23}N_3 + H_2Cr_3O_{10}$. Hellrotbraune Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 70°; leicht löslich in heißem Wasser (Z.). — Methylschwefelsaures Salz. Goldgelbe, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol) von sehr bitterem Geschmack (Z.). F: 225°; leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther (Z.). — Rhodanid $C_{18}H_{23}N_3 + HSCN$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 213—214° (Z.). — Pikrat $C_{18}H_{23}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 225°; schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (Z.). — Chloroplatinat $2C_{18}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich zwischen 190—200°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Z.).

N-Äthyl-auramin $C_{19}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{:}N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Auraminbase (S. 91), gelöst in Benzol, beim Kochen mit Äthyljodid und Zinkoxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 136616; *C.* **1902** II, 1376). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol oder Chloroform. Die Salze färben Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb mit grünem Stich.

N-Phenyl-auramin $C_{23}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit Anilin und Schwefel auf 200° (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) durch Erhitzen mit Anilin bis auf 280° (GRAEBE, *B.* **35**, 2619) oder durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 101; FEHRMANN, *B.* **20**, 2851). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Anilin (B. A. S. F., D. R. P.

29060; FEH.). Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit salzsaurem Anilin auf 150° (BAITHER, *B.* **20**, 3296). Beim Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbwerke, D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24). — Nädelchen (aus Alkohol) (FEH.). F: 170—171° (BAI.), 171° (G.), 172° (Hö. Fa.). Unlöslich in Wasser und Äther, mäßig löslich in Alkohol (FEH.). — Wird durch Mineralsäure sehr rasch in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Anilin gespalten (FEH.). Wird in alkoh. Lösung von Schwefelwasserstoff bei 60° in Anilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon zerlegt (FEH.). Schwefelkohlenstoff bewirkt eine analoge Spaltung, jedoch sehr viel langsamer und vollständig erst bei 150° (FEH.). — $C_{23}H_{25}N_3 + HCl$. Rot. Mäßig löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol (FEH.). — $C_{23}H_{25}N_3 + HI$. Gelbe Krystalle. F: 242°; reichlich löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser (G.). — Pikrat $C_{23}H_{25}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Tief orangerote Flocken. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol (FEH.). — Chloroplatinat $2C_{23}H_{25}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Purpurroter, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (FEH.).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methyl-phenylimonium-hydroxyd, N-Phenyl-auramin-hydroxymethylat $C_{24}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **35**, 2615. *B.* Das Chlorid-hydrochlorid entsteht beim Kochen einer Lösung äquimolekularer Mengen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Methylanilin und Phosphoroxychlorid in Benzol (STOCK, *J. pr.* [2] **47**, 406) oder bei 2-stündigem Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-methylanilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) und Methylanilin oder aus Chlorameisensäure-methylanilid (Bd. XII, S. 417) und Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid], mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade (STOCK, *J. pr.* [2] **47**, 409, 410; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 23). Das Jodid wird erhalten beim Erwärmen äquivalenter Mengen von N-Phenyl-auramin und Methyljodid in Benzol im Druckrohr auf dem Wasserbade (GRAEBE, *B.* **35**, 2620). Das Rhodanid erhält man beim Erwärmen der alkoh. Lösung des 4.4'-Bis-dimethylamino-α-methylanilino-diphenylessigsäure-nitrils $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CN)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1907) mit Schwefel (STOCK, *B.* **33**, 318). — Das Chlorid-hydrochlorid liefert, mit wäßr. Ammoniak behandelt, Methylanilin, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und geringe Mengen Auraminbase (ST., *J. pr.* [2] **47**, 409). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Lösung des Chlorid-hydrochlorids in Chloroform entstehen salzsaures Auramin und Methylanilin (ST., *J. pr.* [2] **47**, 408). Das Chlorid-hydrochlorid wird durch Alkali in Methylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon gespalten (ST., *J. pr.* [2] **47**, 409). Das Chlorid-hydrochlorid zerfällt bereits in wäßr. Lösung in Methylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (ST., *J. pr.* [2] **47**, 407). — Salze: Chlorid-hydrochlorid $C_{24}H_{28}N_3\cdot Cl + HCl$. Hellrotes, amorphes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (ST., *J. pr.* [2] **47**, 407). — Jodid $C_{24}H_{28}N_3\cdot I$. Gelblichrote Krystalle. F: 214° (GRAEBE, *B.* **35**, 2620). — Rhodanid $C_{24}H_{28}N_3\cdot SCN$. *B.* Aus dem Chlorid-hydrochlorid und Rhodanammonium in wäßr. Lösung, neben anderen Produkten (ST., *B.* **33**, 318). Eine weitere Bildungsweise s. o. Granatrote Krystalle (aus Alkohol + Äther).

N-o-Tolyl-auramin $C_{24}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit o-Toluidin und Schwefel (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-o-toluidid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und o-Toluidin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 173—174° (Hö. Fa.). Schwer löslich in Alkohol (Hö. Fa.).

N-p-Tolyl-auramin $C_{24}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit p-Toluidin und Schwefel (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60). Bei einstündigem Erhitzen von salzsaurem Auramin mit p-Toluidin auf 160° (FEHRMANN, *B.* **20**, 2853). — Aus 4-Dimethyl-amino-benzoesäure-p-toluidid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und p-Toluidin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 178° (H. Fa.). Schwer löslich in Alkohol (H. Fa.). — $2C_{24}H_{27}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Flocken. Kaum löslich in Wasser wenig in Äther, ziemlich leicht in warmem Alkohol (FEH.).

N-Benzyl-auramin $C_{24}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Auraminbase mit Benzylchlorid und Magnesia in Xylol bei 130° (Höchster Farbw., D. R. P. 136616; *C.* **1902** II, 1376). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 116°. Löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Gibt mit Mineralsäuren gut charakterisierte Salze.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-auramin $C_{25}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-[2.4-dimethyl-anilid] [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und asymm. m-Xylidin] mit Dimethylanilin

und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol.

N-α-Naphthyl-auramin $C_{27}H_{27}N_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-α-naphthylamid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und α-Naphthylamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

N-β-Naphthyl-auramin $C_{27}H_{27}N_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. F: 179—180°; schwer löslich in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25).

N-Benzoyl-auramin $C_{24}H_{25}ON_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ (S. 91) mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 432). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.). Bei 16° enthalten 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,16 g und 100 ccm der gesättigten Lösung in Benzol 0,925 g. Färbt Eisessig blauviolett. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzamid.

N-Methylaminothioformyl-auramin, N-Methyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_4S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer warmen alkoh. Lösung von 10 g Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ mit 27 g Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 442). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 185° ab dunkler und schmilzt bei 203—203,5° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Äther.

N-Äthylaminothioformyl-auramin, N-Äthyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff $C_{20}H_{26}N_4S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g Auraminbase und 3,3 g Äthylsenföl in warmem Alkohol (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 442). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179°.

N-Allylaminothioformyl-auramin, N-Allyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff $C_{21}H_{26}N_4S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 10 g Auraminbase und 3,3 g Allylsenföl in warmem Alkohol (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 443). — Citronengelbe Säulen (aus Benzol). F: 160—161°. 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol enthalten bei 18° 1,7 g. — Liefert mit Schwefelkohlenstoff bei 110—120° 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon, rhodanwasserstoffsaures Auramin, Allylsenföl und N.N'-Diallyl-thioharnstoff.

N-Anilinothioformyl-auramin, N-Phenyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff $C_{24}H_{26}N_4S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer bei 40° gesättigten Lösung von 20 g Auraminbase in Alkohol mit 10 g Phenylsenföl (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 435). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Wird bei ca. 180° dunkelrot und schmilzt bei 194—195°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in heißem Xylol; 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%ig. Alkohol enthalten bei 16° 0,717 g. — Verdünnte Salzsäure spaltet in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Phenylthioharnstoff. Bei 4-stdg. Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf ca. 150° entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon, Thiocarbanilid, Phenylsenföl und rhodanwasserstoffsaures Auramin.

N-[2-Amino-phenyl]-auramin $C_{23}H_{26}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen bis auf 120—130° von 10,8 g Auraminbase mit 4,4 g o-Phenylendiamin (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 424). — Hellorangegelbe Kryställchen (aus Benzol + Alkohol). F: 199—200°. Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform. Bei 17° sind in 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,16 g und in 100 ccm gesättigter Benzollösung 2,6 g enthalten. Trockner Chlorwasserstoff fällt aus benzolischer Lösung rote Flocken, die sich rasch unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und salzsaurem o-Phenylendiamin zersetzen. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrubinrote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 220—221°. Leicht löslich in warmem Benzol.

N-[2-Benzamino-phenyl]-auramin $C_{30}H_{30}ON_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei ¼—½-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[2-Amino-phenyl]-auramin mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 426). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 236—237°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Toluol.

N-[2-(ω-Phenyl-thioureido)-phenyl]-auramin $C_{30}H_{31}N_5S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g N-[2-Amino-phenyl]-auramin und 1 g Phenylsenföl (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 428). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

o-Phenylendiauramin $C_{40}H_{44}N_6$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen von 1,5 g o-Phenylendiamin mit 7,2 g Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ (S. 91) bis auf 150° (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 430). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 305°. Bei 16° enthalten 100 ccm der gesättigten Benzollösung 0,72 g. — Wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in o-Phenylendiamin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon zerlegt.

N-[3-Amino-phenyl]-auramin $C_{23}H_{26}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 16 g Auraminbase mit 10 g m-Phenylendiamin 4—5 Stdn. im Wasserstoffstrom auf 140° (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3632). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit salzsaurem m-Phenylendiamin bei 130—140° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 82989; *Frdl.* **4**, 173). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 198° (G., L.). Die gelbe wäßrige Lösung färbt sich mit Säuren vorübergehend rot (G., L.). Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen auf 190—210° 3-Amino-6-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Rheonin; Syst. No. 3415): B. A. S. F.; G., L. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_4+C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystalle. F: 198° (G., L.).

N-[3-Dimethylamino-phenyl]-auramin $C_{25}H_{30}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 18 g Auraminbase und 11 g N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin bei 5-stdg. Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrom (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3632). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200—210° 3.6-Bis-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3415). — Pikrat. Rotorange. F: 151°.

N-[3-Diäthylamino-phenyl]-auramin $C_{27}H_{34}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 15 g Auraminbase mit 11 g N.N-Diäthyl-m-phenylendiamin (G., L., *B.* **42**, 3633). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 157°.

N-[4-Amino-phenyl]-auramin $C_{23}H_{26}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 10 g Auraminbase mit 4 g p-Phenylendiamin bis auf 115—120° (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 403). — Gelbe Schüppchen (aus Alkohol + Benzol). F: 221—222°. Unlöslich in Wasser und Äther. Bei 20° enthalten 100 ccm der gesättigten Lösung in Benzol 1,55 g und 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,43 g. Zerfällt mit verd. Salzsäure in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und p-Phenylendiamin. — $C_{23}H_{26}N_4$ + HCl. Grünglänzende, amorphe Masse. Sintert bei ca. 200° und schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_4+C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote, krystallinische Masse (aus Benzol). F: 185° bis 186° (korr.). Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{23}H_{26}N_4+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). Roter, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{29}H_{32}O_3N_4$(?). *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid, neben N-[4-Diacetylamino-phenyl]-auramin (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 412, 413). — Schüppchen (aus Amylalkohol). Sintert etwas gegen 250° und schmilzt bei 257—258°. Unlöslich in Benzol. — Geht schon beim Kochen mit Alkohol in N-[4-Diacetylamino-phenyl]-auramin (s. u.) über.

Verbindung $(C_{10}H_8ON)_x$. *B.* Aus N-[4-Amino-phenyl]-auramin durch Kochen mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung, neben N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin und N-[4-Dibenzoylamino-phenyl]-auramin (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 418). — Blättchen (aus Anilin). F: 326—327°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in kochendem Anilin und Nitrobenzol. — Zerfällt erst bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzoesäure.

N-[4-Dimethylamino-phenyl]-auramin $C_{25}H_{30}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-[4-dimethylamino-anilid] [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). Durch 5-stdg. Erhitzen von 14 g Auraminbase mit 9 g N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin auf 150° (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3633). — Tiefgelbe Krystalle. F: 179° (G., L.), 178° (H. F.); schwer löslich in Alkohol (H. F.).

N-[4-Diäthylamino-phenyl]-auramin $C_{27}H_{34}N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 15 g Auraminbase mit 11 g N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin bei 135° bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3633). Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. — Pikrat $C_{27}H_{34}N_4+C_6H_3O_7N_3$. F: 217°.

N-[4-Diacetylamino-phenyl]-auramin $C_{27}H_{30}O_2N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei ca. 1-stdg. Stehen von N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 407, 414). — Ockergelbes Pulver (aus Benzol + Alkohol). F: 194—195°. Unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf ca. 130° entstehen 4-Diacetylamino-phenylsenföl (Bd. XIII, S. 105) und 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (S. 100).

N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin $C_{30}H_{30}ON_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 416). — Orangerote Säulen (aus Benzol). F: 117°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol.

N-[4-Dibenzoylamino-phenyl]-auramin $C_{37}H_{34}O_2N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $(C_{10}H_8ON)_x$ (S. 96) und N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit etwas über 2 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol; man filtriert die ausgeschiedene Verbindung $(C_{10}H_8ON)_x$ ab und fällt das N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin aus der warmen Benzollösung mit wenig warmem Petroläther (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 416). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 180—181°. Leichter löslich in warmem Benzol als das Monobenzoylderivat.

N-[4-(ω-Phenyl-thioureido)-phenyl]-auramin $C_{30}H_{31}N_5S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[4-Amino-phenyl]-auramin und Phenylsenföl (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 420). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124—127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Phenylendiauramin $C_{40}H_{44}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot N:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g p-Phenylendiamin mit 5 g Auraminbase bis auf 130° (F., SCH., *J. pr.* [2] **50**, 421). — Braungelbes Krystallpulver (aus Xylol). Sintert gegen 305° bis 308° und schmilzt bei 311—312°. Unlöslich in Äther und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol. — Zerfällt mit Salzsäure in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und p-Phenylendiamin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° werden p-Phenylensenföl (Bd. XIII, S. 105) und 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon erhalten.

N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-auramin $C_{24}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 15 g Auraminbase mit 10 g 2.4-Diamino-toluol 5 Stunden auf 150° (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3633; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 82989; *Frdl.* **4**, 173. — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol und Alkohol). F: 229° (G., L.).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-oxim $C_{17}H_{21}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot OH$. *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, etwas Alkohol und 1 Tropfen Salzsäure (MÜNCHMEYER, *B.* **19**, 1852). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (BAITHER, *B.* **20**, 1735). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (M., *B.* **20**, 228).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{28}O_3N_2 = [(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz $C_{19}H_{26}ON_2(O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3)_2$ entsteht beim Erhitzen gleicher Teile von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Dimethylsulfat; aus dem methylschwefelsaurem Salz erhält man mit Jodkalium in wäßr. Lösung das Jodid $C_{19}H_{26}ON_2\cdot I_2 + 3H_2O$ (ZOHLEN, *J. pr.* [2] **66**, 393, 396). Das Jodid $C_{19}H_{26}ON_2\cdot I_2$ entsteht durch 4-stündiges Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol im Druckrohr auf 110—120° (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1878). Aus den Jodiden erhält man durch Behandlung der wäßr. Lösung mit Silberoxyd und Eindunsten im Vakuum die freie Base (N., M.; ZOHLEN, *J. pr.* [2] **66**, 393, 396). — Das freie 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-bis-hydroxymethylat bildet hygroskopische Kryställchen (aus verd. Alkohol durch Aceton). In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aceton und Äther unlöslich (Z.). Schmeckt bitter und laugig (Z.). Zersetzt sich leicht (Z.). — Salze. Bromid $C_{19}H_{26}ON_2\cdot Br_2 + 2H_2O$. Gelbliche Säulen und Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 168° (Z.). Zersetzt sich schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich leicht in Alkohol. — Jodide. $C_{19}H_{26}ON_2\cdot I_2$. Lichtgelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 105°; zerfällt bei 150° in seine Komponenten; wenig löslich in Benzol, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol (N., M.). — $C_{19}H_{26}ON_2\cdot I_2 + 3H_2O$. Gelbe bis braune Tafeln (aus verd. Alkohol) (Z.). — Trichromat $C_{19}H_{26}ON_2\cdot Cr_3O_{10} + 2H_2O$. Hellbraune Krystalle. Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in heißem Wasser und Eisessig (Z.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{19}H_{26}ON_2(O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. Sehr bitter schmeckende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 186—187° (Z.). In Wasser äußerst leicht löslich, in absol. Alkohol mäßig löslich (Z.). Wird bei längerem Liegen an der Luft und durch schmelzendes Kali unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon zersetzt (Z.). — Pikrat. Gelbe Körnchen (aus Eisessig). F: 222—223°; in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Eisessig ziemlich löslich (Z.). — Chloroplatinat $C_{19}H_{26}ON_2\cdot Cl_2 + PtCl_4$. Gelbbraune

Blättchen (aus schwach salzsaurer Lösung). Verharzt bei 220°; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Z.).

N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat $C_{20}H_{29}N_3I_2$ = $[(CH_3)_3NI\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot CH_3$. — N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat-hydrojodid, Auramin-tris-jodmethylat $C_{20}H_{30}N_3I_3$ = $[(CH_3)_3NI\cdot C_6H_4]_2C:N(CH_3)HI$. *B.* Beim Erhitzen von Auraminbase $C_{17}H_{21}N_3$ mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (GRAEBE, *B.* **35**, 2618). — Gelbe Krystalle. F: 165°.

N-Phenyl-auramin-tris-jodmethylat $C_{26}H_{34}N_3I_3$=$[(CH_3)_3NI\cdot C_6H_4]_2C:N(CH_3)(C_6H_5)I$. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-auramin mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäß im Wasserbade (G., *B.* **35**, 2620). — Rubinrote Krystalle. F: 185°.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon $C_{19}H_{24}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-anil mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24, 25). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. F: 94°.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-anil $C_{25}H_{29}N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin], mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24). Beim Erhitzen von [4-Diäthylamino-benzoesäure]-anilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24). — Gelbes Krystallpulver. F: 136—137°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-α-naphthylimid $C_{29}H_{31}N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzoesäure-α-naphthylamid [erhältlich aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und α-Naphthylamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-β-naphthylimid $C_{29}H_{31}N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. F: 163—164°; schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25).

4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon, Tetraäthyl-4.4'-diamino-benzophenon $C_{21}H_{28}ON_2$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Durch Einleiten der theoretischen Menge Phosgen in Diäthylanilin und Kochen der Mischung (MICHLER, GRADMANN, *B.* **9**, 1914). Beim Behandeln von 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anil mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24, 25). — Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24), 95—96° (M., G.). — Überführung in Mono- und Disulfonsäuren: Höchster Farbw., D. R. P. 38789; *Frdl.* **1**, 93. Über Kondensation mit aromatischen Aminen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu Triphenylmethanfarbstoffen vgl. LEMOULT, *C. r.* **132**, 887. 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. Äthylviolett (*Schultz, Tab.* No. 518); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 532. Dient auch zur Herstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffes Nachtblau (*Schultz, Tab.* No. 560). — $C_{21}H_{28}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb (M., G.).

4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anil $C_{27}H_{33}N_3$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Diäthylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 124—125°. Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-α-naphthylimid $C_{31}H_{35}N_3$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. F: 157—158°; schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25).

4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-β-naphthylimid $C_{31}H_{35}N_3$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anils. — Gelbes Krystallpulver. F: 155°. Schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 25).

4-Dimethylamino-4'-methylanilino-benzophenon $C_{22}H_{22}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Methyldiphenylamin und Phosphoroxychlorid und zerlegt das entstandene Kondensationsprodukt mit verd. Salzsäure (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 24). — Nadeln (aus Petroleumnaphtha). F: 141—142°.

4-Dimethylamino-4'-methylbenzylamino-benzophenon $C_{23}H_{24}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethyl-

amino-benzophenon mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* 3, 84). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 136°.

4.4'-Bis-methylbenzylamino-benzophenon $C_{29}H_{28}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* 3, 85). — F: 182°.

4.4'-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (STAEDEL, *A.* **283**, 170).

4-Dimethylamino-4'-[acetylmethylamino]-benzophenon $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Methylamino-4'-dimethylamino-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* **24**, 3199). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-benzophenon $C_{29}H_{24}O_3N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-benzophenon durch Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **37**, 2677). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzoylchlorid bei 190° (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1877). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204° (v. B.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol und in heißem Benzol (N., M.).

4.4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon $C_{17}H_{14}ON_4 = [NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 243) und Chromsäure in Eisessig (v. BRAUN, *B.* **37**, 2673). Aus 4.4'-Bis-methylamino-benzophenon und Bromcyan (v. B., *B.* **37**, 2677). — Krystalle (aus Eisessig oder Chloroform). F: 236°. Schwer löslich in organischen Mitteln außer Eisessig. — Reagiert nicht mit aromatischen Aminen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid. Beim Kochen mit Mineralsäure entsteht 4.4'-Bis-methylamino-benzophenon.

Oxim $C_{17}H_{15}ON_5 = [NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2C{:}N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4.4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon mit der alkoh. Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins (v. B., *B.* **37**, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

4-Dimethylamino-4'-methylnitrosamino-benzophenon $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einfließenlassen einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter guter Kühlung in die Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in verd. Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **21**, 2452; **22**, 337; vgl. HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* **24**, 3198). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 182—183° unter Gasentwicklung (H., P.). Mäßig löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme (H., P.).

4.4'-Bis-methylnitrosamino-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3N_4 = [ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-benzophenon in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit (v. BRAUN, *B.* **37**, 2677). — Hellgelb. F: 228—229°.

Substitutionsprodukte des 4.4'-Diamino-benzophenons.

3.3'(?)-Dibrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{18}ON_2Br_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Chloroformlösung durch Zusatz von 4 At.-Gew. Brom (GRIMAUX, *C. r.* **126**, 1118). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° bis 131°.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon[1]) $C_{17}H_{16}ON_2Br_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_2Br_2]_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Brom (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1883). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

3-Nitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen der äquimolekularen Menge Salpeter in eine Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in konz. Schwefelsäure; man digeriert gelinde einige Stunden auf dem Wasserbade und gießt schließlich die vollständig erkaltete Lösung in ammoniakhaltiges Wasser (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1883). Aus 26,8 g 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in 200 g konz. Schwefelsäure und einer Mischung von 9,5 g 66%iger

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von ELION, *R.* **44**, 101.

Salpetersäure und 10,5 g konz. Schwefelsäure bei höchstens 0° (KLIEGL, *B.* **39**, 1268). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 144°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Benzol (N., M.).

3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_5N_4 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428), 3 ccm 4%igem alkoh. Ammoniak und 5 ccm Alkohol im Einschmelzrohr bei 100° (CONSONNO, *G.* **34** I, 379). — Gelbe Krystalle. F: 121°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

3.3'-Dinitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}O_5N_4 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 5 ccm Alkohol und 0,6 g einer 33%igen Methylaminlösung unter Druck (C., *G.* **34** I, 386). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 212°.

3.3'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 5 ccm Alkohol und 0,87 g einer 33%igen Dimethylaminlösung auf 100° (CONSONNO, *G.* **34** I, 386). Man löst 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in dem 20-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure und gibt 2 Mol.-Gew. Salpeter hinzu; nach 24 Stdn. wird neutralisiert (GRIMAUX, *C. r.* **126**, 1117; vgl. KLIEGL, *B.* **39**, 1267). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton durch Wasser). F: 165—166° (G.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (C.).

3.3'-Dinitro-4.4'-dianilino-benzophenon $C_{25}H_{18}O_5N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) beim Lösen in heißem Anilin (CONSONNO, *G.* **34** I, 377). Aus 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) und Anilin bei 130° (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3774). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (SCH.), 212°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure (C.).

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diamino-benzophenon $C_{13}H_8O_9N_6 = [H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Bei 8-stündigem Erhitzen von 0,5 g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) in 5 ccm Alkohol mit 2 ccm 5%igem alkoh. Ammoniak (CONSONNO, *G.* **34** I, 383). Beim Behandeln von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 246) oder 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon mit Chromsäure und Essigsäure (VAN ROMBURGH, *R.* **7**, 234). — Kanariengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250° bis 260° (v. R.). Schmilzt bei 270° (C.), bei 324° (bestimmt mit Block Macquenne) (VAN ALPHEN, *R.* **49** [1930], 161). Löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Schwefelsäure (C.).

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon $C_{15}H_{12}O_9N_6 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Beim Kochen von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon mit Phenol; man fällt die Lösung mit Alkohol (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 370). — Goldglänzende Krystalle (aus heißem Phenol). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung; schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (v. R., *R.* **6**, 370). — Wird von Chromsäure und Essigsäure in 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diamino-benzophenon übergeführt (v. R., *R.* **7**, 234).

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_9N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 0,5 g 4.4'-Dichlor-3.5.-3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) mit 5 ccm Alkohol und 2 ccm einer 33%igen Dimethylaminlösung auf 100° (CONSONNO, *G.* **34** I, 383). — Gelbe Kryställchen. F: 234°.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dianilino-benzophenon $C_{25}H_{16}O_9N_6 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Zu 10 ccm Anilin fügt man 1/2 g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) (C., *G.* **34** I, 382). — Goldgelbe Kryställchen (aus Essigsäure). F: 262°.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon $C_{15}H_{10}O_{13}N_8 = [O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit 10—12 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) (VAN ROMBURGH, *R.* **6**, 367). Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit konz. Salpetersäure (BAITHER, *B.* **20**, 1734, 3296). Beim Behandeln von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 246) mit Chromsäure und Essigsäure (VAN ROMBURGH, *R.* **7**, 231). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 215° (v. R., *R.* **7**, 232). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; reichlich löslich in Salpetersäure (D: 1,53) (v. R., *R.* **6**, 368). — Wird durch Kochen mit wäßr. Pottaschelösung nicht verändert (v. R., *R.* **6**, 369). Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Methylamin (v. R., *R.* **6**, 370). Beim Kochen mit Phenol wird 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon gebildet (v. R., *R.* **6**, 370; **7**, 232), ebenso beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (B., *B.* **20**, 3297).

Derivate des Schwefelanalogons des 4.4'-Diamino-benzophenons.

4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CS$. *B.* Bei der Einw. von 10 Tln. Thiophosgen (Bd. III, S. 134) auf 50 Tle. Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff, anfangs bei 0°—10°, später bei Zimmertemperatur (KERN, D. R. P. 37730; *Frdl.*

1, 95). Durch 100—120-stündiges Erhitzen von 4 Tln. Schwefelkohlenstoff, 30—40 Tln. Dimethylanilin, 20 Tln. Zinkchlorid auf 80°, neben 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 315) (WEINMANN, *C.* **1898** I, 1029). Bei ca. $^3/_4$-stündigem Erhitzen von 50 g 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit 15 g Schwefel auf 230° (WALLACH, *A.* **259**, 303; Höchster Farbw., D. R. P. 57963; *Frdl.* **3**, 86). Beim Erhitzen von α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (Leukauramin, Bd. XIII, S. 307) mit Schwefel auf 140° (MÖHLAU, HEINZE, ZIMMERMANN, *B.* **35**, 377). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentasulfid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 39074; *Frdl* **1**, 97) oder durch Einw. von Phosphoroxychlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Schwefelwasserstoff (B. A. S. F., D. R. P. 40374; *Frdl.* **1**, 97). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme, alkoh. Lösung von Auraminbase (FEHRMANN, *B.* **20**, 2857; GRAEBE, *B.* **20**, 3266). Beim Behandeln von Auraminbase mit Schwefelkohlenstoff (FEHRMANN, *B.* **20**, 2859). — Rubinrote, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (BAITHER, *B.* **20**, 1731). F: 202° (BAI., *B.* **20**, 1732, 3290; GR., *B.* **20**, 3267; MÖ., HEI., Z., *B.* **35**, 377). Reichlich löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser; 100 Tle. Chloroform lösen bei 18° 4,58 Tle., 100 Tle. Äther bei 18° 0,27 Tle., 100 Tle. Alkohol bei 18° 0,072 Tle.; die gesättigte Lösung in Schwefelkohlenstoff enthält in 100 Tln. bei 17° 1,15 Tle.; die Lösung in Eisessig ist grün, die Lösung in Schwefelkohlenstoff im auffallenden Licht grasgrün, im durchfallenden dunkelrot (BAI., *B.* **20**, 1732). Die dunkle Lösung in konz. Salzsäure wird durch sehr viel Wasser tiefgrün (BAI., *B.* **20**, 1732). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: VIGNON, *Bl.* [3] **7**, 657. — Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit Kupferpulver auf 210° entsteht α.α.β.β-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 345) (GATTERMANN, *B.* **28**, 2876). Beim Glühen mit Zinkstaub werden neben Zinksulfid Dimethylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) gebildet (BAI., *B.* **20**, 1737). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon (S. 100) (BAI., *B.* **20**, 1734, 3296). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-oxim (BAI., *B.* **20**, 1735). 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon zerfällt beim Erwärmen mit Mineralsäuren (BAI., *B.* **20**, 1733; FEHRMANN, *B.* **20**, 2858) oder beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 110—120° (FE., *B.* **20**, 2858) in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Schwefelwasserstoff. Beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon-monojodmethylat (BAI., *B.* **20**, 1736). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° entsteht die chinoide Form des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenonchlorids (Bd. XIII, S. 245) (BAI., *B.* **20**, 3291). Beim Versetzen der konz. Lösung in CS_2 mit Thiophosgen scheidet sich ein sehr unbeständiger Farbstoff in goldgrünen Krusten ab, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst (BAI., *B.* **20**, 1738). Versetzt man eine verdünnte Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon in Chloroform mit Thiophosgen und läßt die filtrierte Lösung einige Tage stehen, so scheiden sich farblose Krystalle der Verbindung $CCl_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 + CHCl_3$ (Bd. XIII, S. 245) aus (BAI., *B.* **20**, 1739). Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern mit 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon unbeständige Additionsprodukte (BAI., *B.* **20**, 3293). Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit salzsaurem Anilin auf 150° entsteht salzsaures N-Phenyl-auramin (BAI., *B.* **20**, 3296). — $C_{17}H_{20}N_2S + 2HCl$. Violette Nadeln. Verliert an der Luft schnell Chlorwasserstoff unter Rückbildung des Thioketons (GNEHM, WRIGHT, *C.* **1903** I, 399).

Mono-jodmethylat $C_{18}H_{23}N_2IS$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade (BAITHER, *B.* **20**, 1736). — Cantharidengrüne Blättchen. Zersetzt sich bei 108°. Löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Wenig löslich in Äther.

Triaminoderivate des Benzophenons.

2-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon mit $10^0/_0$iger Salzsäure (KLIEGL, *B.* **39**, 1275). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205,5°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Äther und Ligroin, sonst auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

4.4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon $C_{19}H_{23}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 307) mit Chloranil in Alkohol (K., *B.* **39**, 1274). Aus 2-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon und Acetanhydrid (K., *B.* **39**, 1275). — Citronengelbe, prismatische Stäbchen (aus Alkohol). F: 162,25°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, beim Erwärmen auch in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester; sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

3-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon (S. 99) durch Zinnchlorür in konz. Salzsäure bei —5° bis +5° (KL., *B.* **39**, 1269; vgl. NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1884). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol, Benzol oder Aceton). F: 138,75—139°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton (K.).

Oxim $C_{17}H_{22}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2,83 g 3-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon, gelöst in 0,96 g Salzsäure (D: 1,19) und 15 ccm Alkohol, und 0,87 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser, bei mehrstündigem Kochen (K., *B.* **39**, 1270). — Gelbe Nadeln. Beginnt bei 192° zu sintern, schmilzt unscharf bei ca. 194,5—196,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig, etwas weniger in Chloroform, sehr wenig in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. — Regeneriert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 3-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon.

4.4′-Bis-dimethylamino-3-acetamino-benzophenon $C_{19}H_{23}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon und Acetanhydrid (K., *B.* **39**, 1270). — Gelbe pyramidenförmige Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 153,5—154,5°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, weniger in Essigester, schwer in warmem Aceton, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure leicht verseift.

4.4′-Bis-dimethylamino-3-benzamino-benzophenon $C_{24}H_{25}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (K., *B.* **39**, 1270). — Gelbe Täfelchen (aus viel Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern unscharf bei 190,5—192,5°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Chloroform und heißem Eisessig, sehr wenig in Äther, kaum in Ligroin.

Tetraaminoderivate des Benzophenons.

3.4.3′.4′-Tetraamino-benzophenon $C_{13}H_{14}ON_4 = [(H_2N)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1,4 g 3.3′-Dinitro-4.4′-diamino-benzophenon und 15 ccm Salzsäure mit 6,2 g Zinnchlorür in 25 ccm Alkohol (CONSONNO, *G.* **34** I, 380). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure.

3.3′-Diamino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon $C_{17}H_{22}ON_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$. *B.* Aus 3.3′-Dinitro-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon und Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (KLIEGL, *B.* **39**, 1272). — Goldgelbe Tafeln (aus warmem Alkohol oder Essigester) vom Schmelzpunkt 145—145,5°. Gelbliche, Krystallbenzol enthaltende, prismatische Stäbe (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, in der Wärme auch in Alkohol und Essigester, ziemlich löslich in Aceton, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin.

Oxim $C_{17}H_{23}ON_5 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)]_2C:N\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer Lösung von 2,98 g 3.3′-Diamino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon in 25 ccm Alkohol und 1,92 g Salzsäure (D: 1,19) mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,87 g salzsaurem Hydroxylamin auf ca. 100° (K., *B.* **39**, 1272). — Nädelchen (aus Benzol) mit 1 Mol. Krystallbenzol. Schmilzt benzolfrei nach vorherigem Sintern bei 168°. Schwer löslich in Äther, kaum in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure verseift.

3.3′-Diamino-4.4′-dianilino-benzophenon $C_{25}H_{22}ON_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$. *B.* Aus 3.3′-Dinitro-4.4′-dianilino-benzophenon durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (CONSONNO, *G.* **34** I, 378). — Gelbliche Kryställchen. F: 160°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Hydrochlorid. Grüne Krystalle. F: 270°.

4.4′-Bis-dimethylamino-3.3′-bis-benzamino-benzophenon $C_{31}H_{30}O_3N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)]_2CO$. *B.* Aus 3.3′-Diamino-4.4′-bis-dimethylamino-benzophenon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KLIEGL, *B.* **39**, 1273). — Gelbliche Täfelchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 199,5—201°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

2. ***Aminoderivat des Chinon-phenylmethids*** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CH:C_6H_4:O$ (Bd. VII, S. 430).

Die Salze des Auramins $C_{17}H_{21}N_3 + HAc$ (S. 92) sind vielleicht chinoid entsprechend der Formel $(CH_3)_2N\cdot\langle\ \rangle-C(NH_2)=\langle=\rangle=N(CH_3)_2\cdot Ac$ konstituiert.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Phenylbenzylketons* $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 431).

Phenyl-[4-amino-benzyl]-keton, 4'-Amino-desoxybenzoin[1] $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzil (Bd. VII, S. 765) (GOLUBEW, Ж. 6, 114; *B.* 6, 1252) oder von 4'-Nitro-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 437) (GOLUBEW, Ж. 11, 101; *B.* 11, 1939) mit Zinn und Salzsäure. — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 95 — 96° (G., Ж. 11, 101; *B.* 11, 1939). Destilliert unzersetzt (NEY, *B.* 21, 2449). Löslich in 302 Tln. kochendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol (G., Ж. 11, 101). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol; 1 Tl. löst sich in 396 Tln. kaltem Wasser (G., Ж. 11, 101). — $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt noch nicht bei 230° (G., Ж. 11, 101). — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene, goldglänzende Platten (G., Ж. 11, 101; *B.* 12, 693).

Oxim $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von salzsaurem 4'-Amino-desoxybenzoin mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge (NEY, *B.* 21, 2449). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

Phenyl-[α-amino-benzyl]-keton, ms-Amino-desoxybenzoin[1]**, Desylamin** $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1 Tl. N-Desyl-phthalamidsäure (S. 104) mit 4 Tln. konz. Salzsäure (NEUMANN, *B.* 23, 996). Beim Behandeln von α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) mit Zinnchlorür und wäßr. (BRAUN, *B.* 22, 557) oder alkoholischer (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* 35, 2740) Salzsäure. — Nadeln (aus Äther). F: 109° (korr.) (P., BRÜGG.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform (P., BRÜGG.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 243° (korr.); löslich in 7 Tln. heißem Alkohol, in 12 Tln. kaltem Alkohol, in 20 Tln. Wasser (P., BRÜGG.). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, schwer lösliche Krystalle (N.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl + SnCl_2 + H_2O$. Prismen (P., BRÜGG.). — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle. Schmilzt bei 192—193° unter Aufschäumen (N.).

ms-Anilino-desoxybenzoin, Phenyldesylamin, Desylanilin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g dl-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit 5 g Anilin auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 2) oder auf 100° (LACHOWICZ, *M.* 14, 280). Aus l-Benzoin und Anilin bei 100° (WREN, *Soc.* 95, 1601). Beim Versetzen einer Lösung von 5 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436) in 15 ccm Alkohol mit 3,4 g Anilin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1337). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (B., F.), 99° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton (V.). — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sowie auch mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (V.). Durch Einw. von Natriumamalgam auf Desylanilin in 90%igem Alkohol wird Phenyl-[α-anilino-benzyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 712) erhalten (V.). Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzaldehyd und wenig Desoxybenzoin gebildet (V.). Beim Behandeln von Desylanilin mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht N-Nitroso-N-desyl-anilin (S. 104) (V.). Beim Erhitzen von Desylanilin mit Mineralsäuren wird Anilin abgespalten (V.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ms-Acetylanilino-desoxybenzoin (S. 104) (V.; B., F.). Desylanilin gibt beim Erhitzen mit Anilin an der Luft auf 180° Benzil-dianil (Bd. XII, S. 210) (LACHOWICZ, *M.* 14, 283). Beim Kochen mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin entsteht 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (B., F.; JAPP, MURRAY, *B.* 26, 2640; *Soc.* 65, 890; L., *M.* 15, 402). Beim Erhitzen von Desylanilin mit 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) entsteht 6-Methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin (Syst. No. 3492) (B., F.). — $C_{20}H_{17}ON + HCl$. Nadeln. F: 185° (L., *M.* 14, 281).

x-Brom-desylanilin $C_{20}H_{16}ONBr$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine äther. Lösung von Desylanilin (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 167° bis 168°.

ms-o-Toluidino-desoxybenzoin, o-Tolyl-desylamin, Desyl-o-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei $^3/_4$ stdg. Erhitzen gleicher Teile Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und o-Toluidin auf 150° (BANDROWSKI, *M.* 9, 693). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

ms-p-Toluidino-desoxybenzoin, p-Tolyl-desylamin, Desyl-p-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und p-Toluidin bei 200—210° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 16) oder besser bei 140° im Kohlendioxydstrom (LACHOWICZ, *M.* 14, 288). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 5 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436)

[1]) Bezifferung der vom Namen „Desoxybenzoin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

mit 4 g p-Toluidin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1338). Entsteht neben den beiden α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamiden (Syst. No. 1905) beim Kochen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910), 54 g Benzaldehyd und 1 Liter 80%igem Alkohol mit 50 g Cyankalium (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1736). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (B., F.), 144° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Benzol (B., F.). — Bei der Einw. von $KMnO_4$ entstehen Benzoesäure und p-Toluidin (V.). Durch Kochen mit alkoh. Kali wird Benzoesäure gebildet (V.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin an der Luft auf 180° Benzil-phenylimid-p-tolylimid (Bd. XII, S. 914) (LACHOWICZ, *M.* **14**, 291). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) und 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (L., *M.* **15**, 403; vgl. B., F.; L., *M.* **14**, 290; JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 890). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin an der Luft auf 180° Benzil-bis-p-tolylimid (Bd. XII, S. 914) (L., *M.* **14**, 289). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (L., *M.* **15**, 403; vgl. B., F.; L., *M.* **14**, 288; J., M.). — $C_{21}H_{19}ON+HCl$. Krystallmasse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (B., F.).

x-Nitro-[desyl-p-toluidin] $C_{21}H_{18}O_3N_2$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. Desyl-p-toluidin mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,2), bis die auf der Oberfläche schwimmende ziegelrote Masse anfängt flüssig zu werden; man gießt die Masse sofort in Wasser und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol und dann aus alkoholhaltigem Aceton um (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 18). — Rote Krystalle. F: 153°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

x.x-Dinitro-[desyl-p-toluidin] $C_{21}H_{17}O_5N_3$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. Desyl-p-toluidin mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,2), bis die auf der Oberfläche schwimmende Masse braun geworden ist. Man gießt das Produkt sofort in kaltes Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisiert ihn dann aus Aceton um (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 20). — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

ms-β-Naphthylamino-desoxybenzoin, β-Naphthyl-desylamin $C_{24}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehen einer mit 10,4 g β-Naphthylamin versetzten alkoh. Lösung von 10 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436) (BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1339). Aus Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und β-Naphthylamin bei 215° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (B., F.), 130° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol (B., F.). — $C_{24}H_{19}ON+HCl$. Nadeln (B., F.).

ms-Acetylanilino-desoxybenzoin, N-Desyl-acetanilid $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufkochen von Desylanilin (S. 103) mit Essigsäureanhydrid (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 9; BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1338). — Nadeln (aus Benzol). F: 153° (V.), 155° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther (B., F.).

ms-[Acetyl-p-toluidino]-desoxybenzoin, N-Desyl-[acet-p-toluidid] $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Desyl-p-toluidin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BISCHLER, FIREMAN, *B.* **26**, 1339). — Runde Scheiben oder Tafeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol.

N-Desyl-phthalamidsäure $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. N-Desyl-phthalimid (Syst. No. 3211) mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge (NEUMANN, *B.* **23**, 995). — Schmilzt bei 168° unter Aufschäumen. — $AgC_{22}H_{16}O_4N$. Niederschlag.

N-Phenyl-N'-desyl-harnstoff $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desylamin (S. 103) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in benzolischer Lösung (PSCHORR, BRÜGGEMANN, *B.* **35**, 2742). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175° (korr.).

N.N-Dimethyl-N'-desyl-p-phenylendiamin $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Schmelzen äquimolekularer Mengen von p-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (VOGTHERR, *B.* **25**, 639). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird von verd. Salzsäure nicht angegriffen.

N.N'-Didesyl-p-phenylendiamin $C_{34}H_{28}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Etwa 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. Benzoin (Bd. VIII, S. 167) werden mit etwas salzsaurem p-Phenylendiamin erhitzt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1045). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). Erweicht bei ungefähr 230° und ist bei 257° völlig geschmolzen.

N.N'-Didesyl-N.N'-diacetyl-p-phenylendiamin $C_{38}H_{32}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3)]_2C_6H_4$. *B.* Durch 10 Minuten langes Erhitzen von N.N'-Didesyl-p-phenylendiamin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1045). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 279°.

ms-Phenylnitrosamino-desoxybenzoin, N-Nitroso-N-desyl-anilin, Phenyldesylnitrosamin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Desylanilin mit Natriumnitrit und dann tropfenweise mit Salzsäure

(VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 6). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in Aceton und Benzol.

[4-Amino-phenyl]-[4-amino-benzyl]-keton, 4.4'-Diamino-desoxybenzoin [1]) $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Diamino-tolan (Bd. XIII, S. 269) mit verdünnten Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 45371; *Frdl.* **2**, 457; ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 74). — Gelbliche Nadeln (aus heißem verdünntem Alkohol oder Wasser). F: 145° (K. & Co.; Z., F.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser (Z., F.). — $C_{14}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (Z., F.). — Sulfat. Nädelchen. Sehr wenig löslich (Z., F.).

Monoacetylderivat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_{14}H_{13}ON_2)CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diamino-tolan (Bd. XIII, S. 269) mit Eisessig (Z., F., *A.* **325**, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° bis 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4.4'-Diamino-desoxybenzoin, beim Erhitzen mit Acetanhydrid dessen Diacetylderivat (s. u.).

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = (C_{14}H_{12}ON_2)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-desoxybenzoin (s. o.) oder dessen Monoacetylderivat und Acetanhydrid (Z., F., *A.* **325**, 75). — Nadeln (aus Eisessig). F: 272°.

2. ***Aminoderivate des 2-Methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 439).

5-Amino-2-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170—180° entsteht neben 6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon (Syst. No. 3211) in geringerer Menge 5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon, das nicht rein isoliert wurde und bei der Spaltung mit Eisessig + konz. Salzsäure 5-Amino-2-methyl-benzophenon liefert (HANSCHKE, *B.* **32**, 2029). — Öl. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Schmilzt zwischen 120° und 150°. — $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 147—149°.

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ — CH₃ in 2-, NH₂ in 5-Stellung]

5-Benzamino-2-methyl-benzophenon $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 5-Amino-2-methyl-benzophenon (s. o.) (HANSCHKE, *B.* **32**, 2030). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°.

3. ***Aminoderivate des 3-Methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 440).

4-Amino-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid ca. 15 Stdn. auf 220—230° und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 590). — Schwach gelblich gefärbte Prismen (aus Wasser). F: 112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Platten. F: 215—220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$. Platten. Zersetzungspunkt 105—110°. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$ — CH₃ in 3-, NH₂ in 4-Stellung]

4-Dimethylamino-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. Das von O. FISCHER, *A.* **206**, 91 unter dieser Formel beschriebene Produkt ist nach MEISENHEIMER, BUDKEWICZ, KANANOW, *A.* **423** [1921], 78, 84 im wesentlichen N-Methyl-[benz-o-toluidid] (Bd. XII, S. 796) gewesen.

4-Acetamino-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 593). — Platten (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Propionylamino-3-methyl-benzophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Propionylchlorid (CH., LE., *Soc.* **85**, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Benzamino-3-methyl-benzophenon $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CH., LE., *Soc.* **85**, 593). — Prismen (aus Alkohol). F: 158°.

4-Carbomethoxyamino-3-methyl-benzophenon, [2-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) (CH., L., *Soc.* **85**, 593). — Platten (aus Alkohol). F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Desoxybenzoin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

4-Carbäthoxyamino-3-methyl-benzophenon, [2-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-urethan $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (S. 105) und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (CH., L., *Soc.* **85**, 594). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther.

4-[Acetyl-chlor-amino]-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-methyl-benzophenon (S. 105) in Alkohol und einer schwach sauren Chlorkalklösung (CH., L., *Soc.* **85**, 593). — Prismen (aus Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

6-Amino-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170—180° entsteht neben 5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon 6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon (Syst. No. 3211), das bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure bei 160° 6-Amino-3-methyl-benzophenon liefert (HANSCHKE, *B.* **32**, 2023). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid ca. 15 Stdn. auf 220—230° und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 594). — Gelbe Nadeln oder sechsseitige Tafeln. F: 64° (H.), 66° (CH., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Ligroin (H.). — Wird in 75%igem Alkohol durch Natriumamalgam zu 6-Amino-3-methyl-diphenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 714) reduziert (H.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—180° 2-Oxo-6-methyl-4-phenyl-chinazolin-dihydrid $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {C(C_6H_5):N \atop NH — CO} \rangle$ (Syst. No. 3572) (H.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 179—180° (Zers.) (H.), 195—197° (CH., L.). Färbt sich an der Luft gelbbraun; wird von Wasser zerlegt (H.). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 145° (H.).

[Formel: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ mit CH_3 und NH_2 am zweiten Ring]

6-Acetamino-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 595). — Platten (aus Alkohol). F: 159°.

6-Propionylamino-3-methyl-benzophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o) und Propionylchlorid (CH., L., *Soc.* **85**, 596). — Platten (aus Alkohol). F: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

6-Benzamino-3-methyl-benzophenon $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Benzoylierung von 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (HANSCHKE, *B.* **32**, 2023; CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 596). — Würfel oder Nadeln (aus Alkohol). F: 114° bis 116° (H.), 118° (CH., L.); ziemlich löslich in Alkohol (CH., L.).

6-Carbomethoxyamino-3-methyl-benzophenon, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 596). — Platten (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol

6-Carbäthoxyamino-3-methyl-benzophenon, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-urethan $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (CH., L., *Soc.* **85**, 596). — Blaßgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Petroläther.

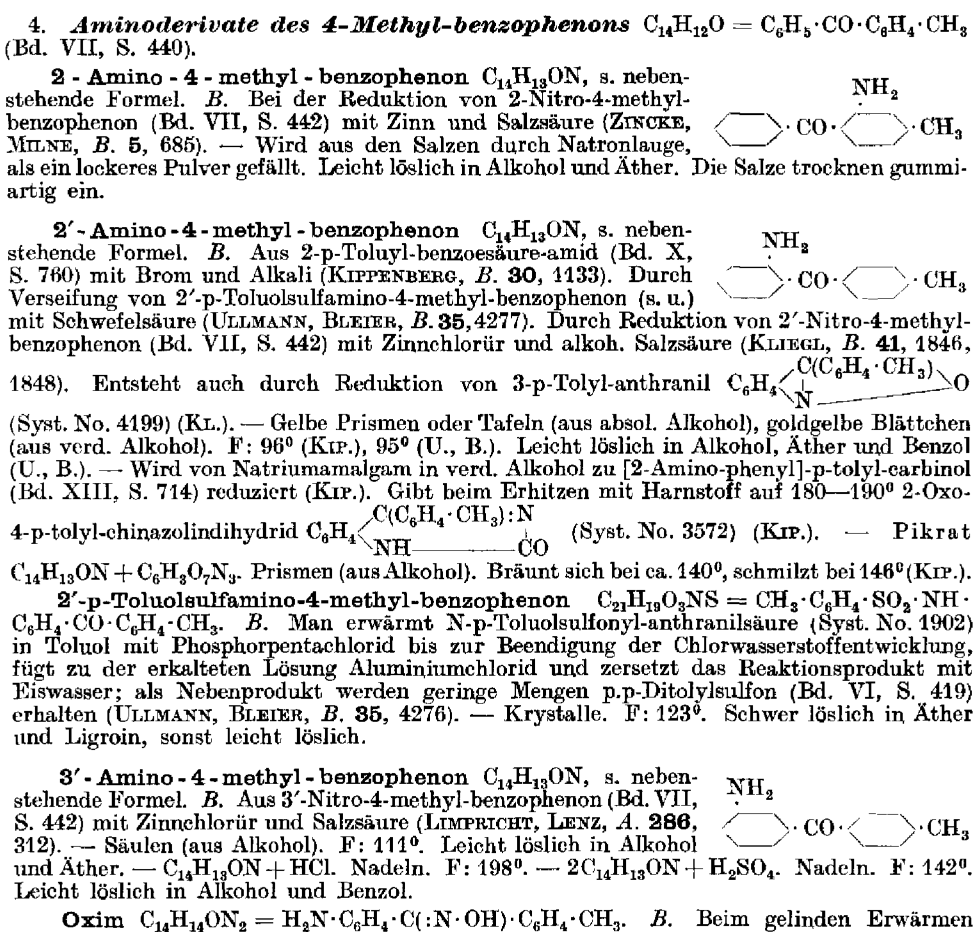
6-[Acetyl-chlor-amino]-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Acetamino-3-methyl-benzophenon (s. o.) in Alkohol und einer schwach sauren Chlorkalklösung (CH., L., *Soc.* **85**, 595). — Platten (aus Petroläther). F: 116°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in warmem Äther.

4.4'-Diamino-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Rosanilin (Bd. XIII, S. 763) mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1929). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Erweichen etwas über 220°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in verd. Salzsäure.

[Formel: $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$]

4.4'-Bis-benzamino-3-methyl-benzophenon $C_{28}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Diamino-3-methyl-benzophenon (s. o.) mit dem 6-fachen Gewicht Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1929). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol.

4. ***Aminoderivate des 4-Methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 440).



2-Amino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, MILNE, *B.* **5**, 685). — Wird aus den Salzen durch Natronlauge, als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Salze trocknen gummiartig ein.

2'-Amino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-p-Toluyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 760) mit Brom und Alkali (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1133). Durch Verseifung von 2'-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzophenon (s. u.) mit Schwefelsäure (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4277). Durch Reduktion von 2'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KLIEGL, *B.* **41**, 1846, 1848). Entsteht auch durch Reduktion von 3-p-Tolyl-anthranil $C_6H_4<^{C(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>O$ (Syst. No. 4199) (KL.). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus absol. Alkohol), goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 96° (KIP.), 95° (U., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (U., B.). — Wird von Natriumamalgam in verd. Alkohol zu [2-Amino-phenyl]-p-tolyl-carbinol (Bd. XIII, S. 714) reduziert (KIP.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180—190° 2-Oxo-4-p-tolyl-chinazolindihydrid $C_6H_4<^{C(C_6H_4\cdot CH_3):N}_{NH\text{———}CO}$ (Syst. No. 3572) (KIP.). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 140°, schmilzt bei 146° (KIP.).

2'-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzophenon $C_{21}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Toluol mit Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, fügt zu der erkalteten Lösung Aluminiumchlorid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser; als Nebenprodukt werden geringe Mengen p.p-Ditolylsulfon (Bd. VI, S. 419) erhalten (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4276). — Krystalle. F: 123°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, sonst leicht löslich.

3'-Amino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 312). — Säulen (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 198°. — $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$. Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Oxim $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoh. Lösung (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 315). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°.

3'-Acetamino-4-methyl-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (LI., LE., *A.* **286**, 314). Beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in die Lösung von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon in Eisessig (LI., LE.). — Prismen (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

4'-Amino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 325). — Spieße (aus Benzol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. — $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$. Blättchen. Schmilzt bei 210—216° unter Zersetzung.

4'-Acetamino-4-methyl-benzophenon $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in die Lösung von 4'-Amino-4-methyl-benzophenon in Eisessig (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 326). — Schuppen (aus Äther). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4'-Diamino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4'-Dinitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 327). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — $C_{14}H_{14}ON_2 + H_2SO_4$. Warzen.

2.3'.4'-Triamino-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.3'.4'-Trinitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 327). — Nadeln. F: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

H_2N NH_2
$H_2N \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. *Aminoderivate des β-Phenyl-propiophenons* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 444).

β-Anilino-β-phenyl-propiophenon, ω-[α-Anilino-benzyl]-acetophenon (Benzalacetophenon-Anilin) $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen molekularer Mengen Anilin und Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) in alkoh. Lösung (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 352). Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 158). — Nädelchen (aus Benzol). F: 175° (T., W.), 173° (CH. M.). Leicht löslich in warmen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, Äther und Methylalkohol (T., W.; CH. M.). — Spaltet sich beim Destillieren in Anilin und Benzalacetophenon (T., W.; CH. M.). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Benzalacetophenon (CH. M.).

β-p-Toluidino-β-phenyl-propiophenon, ω-[α-p-Toluidino-benzyl]-acetophenon, (Benzalacetophenon-p-Toluidin) $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon (Bd. VII, S. 444) mit 2,4 g p-Toluidin bis zum Schmelzen (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 964). Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 353). Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (T., W.; CH. M.), 166,5° (R., SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem (R., SCH.; CH. M.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren oder beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in p-Toluidin und Benzalacetophenon (R., SCH.).

Verbindung $C_{22}H_{20}ONBr$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in die gut gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. ω-[α-p-Toluidino-benzyl]-acetophenon (s. o.) in Chloroform (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 964). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100,5°.

β-[β-Naphthylamino]-β-phenyl-propiophenon, ω-[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-acetophenon (Benzalacetophenon-β-Naphthylamin) $C_{25}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Zufügen von konz. Natronlauge zur Lösung von Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in Alkohol (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 353). Durch 1-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) in Gegenwart von alkoh. Kali (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 159, 395 Anm.). — Nädelchen (aus Benzol). F: 200° (T., W.), 199° (CH. M.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (CH. M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (T., W.).

Bis-[α-phenacyl-benzyl]-amin (Dibenzalacetophenonamin) $C_{30}H_{27}O_2N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) (TAMBOR, WILDI, *B.* **31**, 349). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 163° (Gasentwicklung). Löslich in konz. Schwefelsäure mit pfirsichroter Farbe.

N.N-Bis-[α-phenacyl-benzyl]-2-nitro-anilin (Di-benzalacetophenon-o-Nitranilin) $C_{36}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in alkoh. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 351). — Hellrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 243°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Methylalkohol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellorangegelb.

N.N-Bis-[α-phenacyl-benzyl]-3-nitro-anilin (Di-benzalacetophenon-m-Nitranilin) $C_{36}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in alkoh. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 351). — Gelbes Pulver. F: 238—240° (Zers.). Schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

N.N-Bis-[α-phenacyl-benzyl]-4-nitro-anilin (Di-benzalacetophenon-p-Nitranilin) $C_{36}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) in alkoh. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 351). — Gelbe Nädelchen (aus Essigsäure). F: 251—252°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

5-Nitro-2-[bis-(α-phenacyl-benzyl)-amino]-toluol (Di-benzalacetophenon-Nitrotoluidin) $C_{37}H_{32}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) in alkoh. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 350). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

Bis-[α-phenacyl-benzyl]-α-naphthylamin (Di-benzalacetophenon-α-Naphthylamin) $C_{40}H_{33}O_2N = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthylamin und Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) mit alkoh. Natronlauge (T., W., *B.* **31**, 352). — Grünliche Prismen (aus Eisessig). F: 180°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Methylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

N.N-Bis-[α-phenacyl-benzyl]-acetamid (Acetyldibenzalacetophenonamin) $C_{32}H_{29}O_3N = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Acetylierung von Bis-[α-phenacyl-benzyl]-amin (T., W., *B.* **31**, 350). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich. Ist in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe löslich.

2. *Aminoderivate des Dibenzylketons* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 445).

Benzyl-[α-anilino-benzyl]-keton-anil, α-Anilino-α.α'-diphenyl-aceton-anil $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzyl-[α-brom-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 447) und Anilin (Francis, *Soc.* **75**, 870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Hydrochlorid. F: 176°. Fast unlöslich in Wasser.

Bis-[α-phenacetyl-benzyl]-amin $C_{30}H_{27}O_2N = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf die kalte, alkoholische Lösung von Benzyl-[α-brom-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 447) (Francis, *Soc.* **75**, 870). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

3. *Aminoderivat des 4-Acetyl-diphenylmethans* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 449).

x-Amino-4-acetyl-diphenylmethan $C_{15}H_{15}ON = H_2N\cdot C_{13}H_{10}\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des x-Nitro-4-acetyl-diphenylmethans (Bd. VII, S. 449) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (Duval, *C. r.* **146**, 343; *Bl.* [4] **7**, 793). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 135,5°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

4. *Aminoderivate des 2.4-Dimethyl-benzophenons* $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 449).

2'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzamid (Bd. X, S. 767) durch Einw. von Brom und Natronlauge (Drawert, *B.* **32**, 1260). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff 2-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-chinazolindihydrid $C_6H_4\langle{}^{C[C_6H_3(CH_3)_2]:N}_{NH\text{———}CO}$ (Syst. No. 3572). — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Krystalle, die sich bei 160° bräunen und bei 170° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

[Formel: NH_2, CH_3; $C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3\cdot CH_3$]

2'-Benzamino-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (D., *B.* **32**, 1261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

3'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 450) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Limpricht, Falkenberg, *A.* **286**, 334). — F: 118°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

[Formel: NH_2, CH_3; $C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3\cdot CH_3$]

5. ***Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 450).

3'-Amino-2.5-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3'-Nitro-2.5-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 451) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 341). — Harz. — $2C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: NH_2, CH_3; $C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3$; CH_3]

6. ***Aminoderivat des 2.2'-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 857) und Phosgen (REITZENSTEIN, RUNGE, *J. pr.* [2] **71**, 114).

[Formel: $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$]

7. ***Aminoderivat des 3.4-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 451).

3'-Amino-3.4-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3'-Nitro-3.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 451) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 339). — Harz. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: NH_2, CH_3; $C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3\cdot CH_3$]

8. ***Aminoderivate des 3.3'-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Neufuchsin (Bd. XIII, S. 771) bei der Spaltung mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 59775; *Frdl.* **3**, 113). Aus dem Diacetylderivat (F: 202°) des 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethans (Bd. XIII, S. 262) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (VONGERICHTEN, BOCK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 250; *C.* **1903** II, 441). — F: 210° (H. F.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 720) (V., B.). — Die Acetylverbindung schmilzt bei 250—251° (V., B.).

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$]

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2 = [CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Man erhitzt technisches Auramin G (s. u.) mit verd. Salzsäure (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 913; *C.* **1903** I, 399). — Gelbgefärbte Nadeln (aus Aceton). F: 80—81°. — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit Natriumamalgam 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzylhydrol (Bd. XIII, S. 720) (G., WR.). — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). Erweicht bei 215°, schmilzt bei 220° unter Zersetzung (G., WR., *C.* **1903** I, 399).

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid $C_{17}H_{21}N_3 = [CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 263) mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz in einem Strom trocknen Ammoniaks auf 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67478; *Frdl.* **3**, 90; GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 913; vgl. *Schultz, Tab.* No. 494). Man erhält die freie Base, wenn man das rohe salzsaure Salz in Wasser von 70° löst, die Lösung filtriert, auf 0° abkühlt und mit verd. Ammoniak stark alkalisch macht (G., WR., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 1). — Hellgelbe Krystalle. F: 119—120°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G., WR., *B.* **35**, 913; *C.* **1903** I, 399). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzhydrylamin (Leukauramin G; Bd. XIII, S. 310) (G., WR.). — Hydrochlorid. Gelbe glänzende Blättchen (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G., WR., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 1). Färbt gebeizte Baumwolle gelb mit grünem Stich (B. A. S. F.) und findet unter der Bezeichnung Auramin G als Farbstoff Verwendung. — $C_{17}H_{21}N_3 + HI + I_2$. *B.* Durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Lösung des Hydrochlorids (PELET, GILLIÉRON, *C.* **1907** I, 1259). — $C_{17}H_{21}N_3 + H_2SO_4 + C_2H_5\cdot OH$. Orangefarbene Nadeln. F: 182°; der Krystallalkohol entweicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 90°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., WR.). — Oxalat $C_{17}H_{21}N_3 + C_2H_2O_4 + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle. F: 210° (Zers.); löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser (G., WR.). — Pikrat $C_{17}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 234° (G., WR.).

4.4'-Bis-äthylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid $C_{19}H_{25}N_3 = [C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Bis-äthylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 263) mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz in einem Strom trocknen Ammoniaks auf 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68004; *Frdl.*

3, 91). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt gebeizte Baumwolle gelb mit grünem Stich.

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S$ = $[CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CS$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid (S. 110) und Schwefelwasserstoff in warmer, alkoholischer Lösung (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 914). — Blaustichigrote Krystalle. F: 176—177°. — $C_{17}H_{20}N_2S + HCl$. — $C_{17}H_{20}N_2S + 2HCl$.

9. ***Aminoderivate des 4.4'-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 451).

3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 452), gelöst in Eisessig, mit Zinnchlorür und Salzsäure (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 7). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. — $C_{15}H_{16}ON_2 + 2HCl$.

H_2N NH_2
$H_3C\cdot\langle\quad\rangle\cdot CO\cdot\langle\quad\rangle\cdot CH_3$

3.3'-Bis-acetamino-4.4'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{20}O_3N_2$ = $[CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Durch Kochen von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 8). Durch Vermischen von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon in Äther mit Essigsäureanhydrid (L., Z.). — Nädelchen. F: 196° bis 197°.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des m-Tolyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{16}H_{16}O$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

m-Tolyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{22}H_{21}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Methyl-m-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — F: 172°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Methylalkohol. — Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in m-Tolyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 490) über.

2. ***Aminoderivat des p-Tolyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{16}H_{16}O$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

p-Tolyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{22}H_{21}ON$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — F: 173°[1]). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Methylalkohol. — Geht beim Auflösen in konzentrierter kalter Schwefelsäure in p-Tolyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 490) über.

3. ***Aminoderivat des α-Acetyl-dibenzyls*** $C_{16}H_{16}O$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 453).

α'-Anilino-α-acetyl-dibenzyl, α-Phenyl-α-[α-anilino-benzyl]-aceton $C_{22}H_{21}ON$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ und desmotrope (?) Formen.

α-Form. *B.* Aus Methyl-benzyl-keton (Bd. VII, S. 303) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) beim 7-tägigen Erhitzen auf 55° (FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 957). — Gelbe Krystalle. F: 173—174°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° und ebenso beim Stehen an der Luft. — Hydrochlorid. Sehr unbeständig. Zersetzt sich zwischen 140° und 190°. Wird durch Wasser dissoziiert.

β-Form. *B.* Aus der α-Form und einer Spur Piperidin in Benzol (F., L.). — F: 182°. Geht bei öfterem Umkrystallisieren aus Benzol in die α-Form über.

γ-Form(?). *B.* Aus der α-Form in Benzol und Natriumäthylat (F., L.). — F: 184°.

4. ***Aminoderivate des Benzhydrylacetons*** $C_{16}H_{16}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 455).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton $C_{20}H_{26}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1916) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (FOSSE, *C. r.* **146**, 1040; *A. ch.* [8] **18**, 520). Beim 5-stdg. Erhitzen von ms-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton (S. 176) mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler (F., *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 540). Neben ω-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124) beim kurzen

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] geben WEYGAND (*B.* **57**, 414, 417) und WEYGAND, MATTHES (*B.* **59**, 2248) den Schmelzpunkt 141° an.

Erhitzen von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-α-benzoyl-aceton (S. 230) mit alkoh. Kali (F., *C. r.* **146**, 1042; *A. ch.* [8] **18**, 551). — Nadeln. F: 110° (F., *C. r.* **146**, 1040). — Geht beim längeren Erhitzen auf den Schmelzpunkt in eine unterhalb 90° schmelzende Masse von gleicher Zusammensetzung über (F., *A. ch.* [8] **18**, 520). — $C_{20}H_{26}ON_2 + 2HCl$. — $C_{20}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Oxim $C_{20}H_{27}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton (S. 111), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (Fosse, *C. r.* **146**, 1040; *A. ch.* [8] **18**, 521). — F: 136—137°.

Semicarbazon $C_{21}H_{29}ON_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton (S. 111) mit einer kalten alkoholischen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (F., *C. r.* **146**, 1040; *A. ch.* [8] **18**, 522). — F: 185° (Zers.).

5. ***Aminoderivate des 6- oder des 3-Benzoyl-pseudocumols***[1] $C_{16}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$.

5-Amino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol[1], **6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon** $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) mit konz. Schwefelsäure auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (Fröhlich, *B.* **17**, 1805). — Citronengelbe Nadeln oder hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. Destilliert unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — $2C_{16}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

5-Dimethylamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol-jodmethylat[1], **Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid** $C_{19}H_{24}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon (s. o.) und 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei 100° (F., *B.* **17**, 2675). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum und schmilzt dann bei 187° unter Zersetzung.

5-Acetamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol[1], **6 oder 5-Acetamino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon** $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (F., *B.* **17**, 2674). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und in kaltem Eisessig.

5-Benzamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol[1], **6 oder 5-Benzamino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon** $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons (s. o.) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (F., *B.* **17**, 1806). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig.

N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{24}H_{21}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali (F., *B.* **17**, 2673). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt unter Wasserabspaltung bei 195°. Unlöslich in Wasser.

5-Carbäthoxyamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol[1], **[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-urethan** $C_{19}H_{21}O_3N = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons (s. o.) mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (F., *B.* **17**, 2675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. Aminoderivate des α-Methyl-α-benzhydryl-acetons $C_{17}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Methyl-α-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-aceton $C_{21}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoholischer Kalilauge auf α-Methyl-α-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 1916) oder auf ms-Methyl-ms-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton (S. 176) (Fosse, *C. r.* **146**, 1279; *A. ch.* [8] **18**, 426, 559, 562). — F: 144—145°.

Semicarbazon $C_{22}H_{31}ON_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Sintert in der Capillare bei 200°, schmilzt bei 215—226° unter Zersetzung (Fosse, *C. r.* **146**, 1279; *A. ch.* [8] **18**, 563).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Pseudocumol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.

6. Aminoderivat des α-Butyryl-dibenzyls $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

α'-Anilino-α-butyryl-dibenzyl $C_{24}H_{25}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ und desmotrope(?) Formen.

α-Form. *B.* Aus Propylbenzylketon (Bd. VII, S. 328) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) bei mehrtägigem Erwärmen auf 55° (FRANCIS, LUDLAM, *Soc.* **81**, 960). — Nadeln. F: 136°.

β-Form. *B.* Aus der α-Form in Benzol bei Einw. einer Spur Piperidin (F., L.). — F: 142—143°. Der Schmelzpunkt sinkt beim Stehen der Lösung in Benzol.

γ-Form(?). *B.* Aus der α-Form in Benzol und Natriumäthylat (F., L.). — F: 143°.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Aminoderivate des Fluorenons $C_{13}H_8O$ (Bd. VII, S. 465).

1-Amino-fluorenon $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g Fluorenon-carbonsäure-(1)-amid (Bd. X, S. 774) durch Erwärmen mit Kaliumhypobromitlösung (7,5 g Kali, 100 ccm Wasser, 3,5 g Brom) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **23**, 893). — Dunkelcitronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich in siedendem Wasser. Wird durch Diazotierung und Verkochen der Lösung in 1-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) verwandelt. — $C_{13}H_9ON + HCl$. Heller gefärbt als die freie Base. Wird durch Wasser und durch Alkohol hydrolytisch gespalten. — $2C_{13}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln.

[Formel: CO, NH₂]

2-Amino-fluorenon $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Suspendieren von 10 g 2-Nitro-fluorenon (Bd. VII, S. 469) in 600 ccm absol. Alkohol, Zufügen von 70 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak und $1^1/_4$-stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach siedende Flüssigkeit; man engt die tiefrote Flüssigkeit stark ein und fällt mit Wasser (DIELS, *B.* **34**, 1764). — Tief violettrote Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 156°. Schmilzt bei 163° (korr.) zu einer tiefroten Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Äther. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen in 2-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) überführen. Durch Schmelzen mit Kali entsteht 4-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907). Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspahn intensiv feuerrot. — $C_{13}H_9ON + HCl$. Hellgelbe Prismen. Wird von Wasser zerlegt.

[Formel: CO, ·NH₂]

4-Amino-fluorenon $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. Bei 2-stdg. Stehen von 10 g Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid (Bd. X, S. 775) mit Kaliumhypobromitlösung (15 g KOH, 200 g H_2O, 7,2 g Brom); man erwärmt die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade und krystallisiert das ausgeschiedene Aminofluorenon aus Äther um (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 311). — Intensiv rotgelbe Nadeln. F: 138° (korr.). Destilliert fast unzersetzt. Sehr reichlich löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalzlösung in 4-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) überführen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht das Phenanthridon (Syst. No. 3117). — $C_{13}H_9ON + HCl$. Hellgelb. Wird durch Wasser zersetzt.

[Formel: CO, NH₂]

2.7-Diamino-fluorenon $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470) mit Zinn + Salzsäure (SCHULTZ, *A.* **203**, 105). — Braune Nadeln. Schmilzt gegen 286°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leichter in der Wärme; leicht löslich in Alkohol und Essigester; diese Lösungen zeigen die Farbe von Kaliumpermanganatlösung.

[Formel: H₂N·, CO, ·NH₂]

Oxim $C_{13}H_{11}ON_3 = (H_2N)_2C_{13}H_6{:}N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen der salzsauren Lösung von 2.7-Diamino-fluorenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (Bad., Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 52596; *Frdl.* **2**, 453). — Orangefarbenes bis gelbbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol mit bräunlichgelber, in Äther mit gelber Farbe; leicht löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren; die sehr verdünnten Lösungen werden durch Spuren Eisenchlorid oder Kaliumdichromat grün, dann tiefblau gefärbt und schließlich

blauschwarz gefällt (B. A. S. F., D. R. P. 52596). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 52596, 57394; *Frdl.* **2**, 453; **3**, 724.

2.3.7-Triamino-fluorenon $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Fällung der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g salzsaurem 2.3.7-Triamino-9-oxy-fluoren (Bd. XIII, S. 722) mit einer Lösung von 5 g Natriumdicarbonat in 60 ccm Wasser und Oxydation der erhaltenen Niederschläge an der Luft (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3763). — Grünbraune Masse. F: 198° (Zers.). Sehr zersetzlich. — Hydrochlorid. Schwarze Blätter. Löslich in Wasser.

2. Aminoderivate des Anthrons $C_{14}H_{10}O$ (Bd. VII, S. 473).

2-Dimethylamino-anthron-(9) bezw. 2-Dimethylamino-anthranol-(9) $C_{16}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 50° (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 313). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Schmelzpunkt zwischen 80° und 85° [1]). Geht beim Liegen an der Luft in das entsprechende Dimethylaminooxanthranol, dann in das 2-Dimethylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) über. Die Lösung in Alkalien ist gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit wenig konz. Salpetersäure Violettfärbung.

1 oder 4-Amino-anthron-(9) bezw. 1 oder 4-Amino-anthranol-(9) $C_{14}H_{11}ON$, Formel I oder II bezw. Formel III oder IV. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon (S. 177) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei 20—30° (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). — Die Lösung in Eisessig ist hellgelb, die in konz. Schwefelsäure gelblich. — Das Sulfat bildet schwach gelbliche Krystalle, die durch Wasser hydrolysiert werden.

1 oder 4-Methylamino-anthron-(9) bezw. 1 oder 4-Methylamino-anthranol-(9) $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Die Lösung in Eisessig und in Pyridin ist braunrot, die in konz. Schwefelsäure schmutzigbraun.

2.4- oder 1.3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthron-(9) bezw. 2.4- oder 1.3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthranol-(9) $C_{14}H_9ONBr_2 = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6HBr_2\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6HBr_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). — Die Lösung in Eisessig und in Pyridin ist braungelb, die in Schwefelsäure schmutzigbraun.

2 oder 3-Amino-anthron-(9) bezw. 2 oder 3-Amino-anthranol-(9) $C_{14}H_{11}ON$, Formel I oder II bezw. Formel III oder IV. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon (S. 191) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). — Löst sich in Eisessig schwach braungelb, in Pyridin braungelb, in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von WEITZ, *A.* **418** [1918], 30, für die reine Verbindung der Schmelzpunkt 119° gefunden.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des Benzalacetophenons*** $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 478).

ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon, 3-Amino-chalkon[1]) $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Zinndoppelsalz entsteht durch Eintragen von 20 g ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) in eine heiße Lösung von 50 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure und 20 g Eisessig; man erhält aus dem Zinndoppelsalz die freie Base durch Erhitzen mit Ammoniak in Aceton (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1761). — Hellgelblich grünliche Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 159°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, besser in Alkohol, leicht in Aceton. Farblos löslich in verd. Salzsäure. — $C_{15}H_{13}ON + HCl$. Weiße Nadeln. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

ω-[3-Acetamino-benzal]-acetophenon, 3-Acetamino-chalkon[2]) $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen des salzsauren ω-[3-Amino-benzal]-acetophenons mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und einer geringen Menge Eisessig (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1761). — Etwas gelbliche, prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

ω-[4-Amino-benzal]-acetophenon, 4-Amino-chalkon[1]) $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Zinndoppelsalz entsteht durch Eintragen von ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) in eine heiße Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure und Eisessig; man erhält aus dem Zinndoppelsalz die freie Base durch Erhitzen mit Ammoniak und Aceton (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1761). — Goldfarbige Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton. Löslich in Eisessig mit roter Farbe. — Gibt mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge ein Oxim (s. u.), mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Soda ein Oxamino-oxim $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 1939). — Das Hydrochlorid färbt in neutraler Lösung Wolle orangegelb, tannierte Baumwolle schmutzig braunorange und Holzfaser nach einiger Zeit intensiv braunrot. — $C_{15}H_{13}ON + HCl$. Existiert in 2 Formen. Beim Lösen des ω-[4-Amino-benzal]-acetophenons in der gerade erforderlichen Menge verd. Salzsäure erhält man eine tiefrote Lösung, aus dieser scheidet sich auf Zusatz von konz. Salzsäure ein hell fleischfarbenes Salz, auf Zusatz von etwas Wasser bei bestimmter Konzentration ein rotes Salz aus. Das hell fleischrote Salz löst sich in siedender Salzsäure mit roter Farbe; diese Färbung verschwindet beim Erkalten; das Salz krystallisiert mit der ursprünglichen Farbe aus. Das helle Salz färbt sich beim Liegen im geschlossenen Gefäß dunkler. Die Farbe des roten Salzes ändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus Wasser.

Oxim $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von ω-[4-Amino-benzal]-acetophenon in Alkohol mit einer wäßrigen, mit Natronlauge versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1762). — Weiße Krystalle. F: 139°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer in verd. Salzsäure.

ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon, 4-Dimethylamino-chalkon $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von wenig Natronlauge (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3576). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 114° (S., L.). Gibt mit sehr wenig rauchender Salzsäure ein blaugraues unbeständiges Produkt, das sich in siedender konzentrierter Salzsäure mit bläulicher Farbe löst und beim Erkalten wieder ausscheidet (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1906** II, 1762). Löst sich in heißer, mäßig verdünnter Salzsäure mit tiefroter Farbe; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein weißes Hydrochlorid (s. u.) ab (R., P.-K.)[3]). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nach SACHS, LEVIN gelb, nach RUPE, PORAI-KOSCHITZ farblos mit violetter Fluorescenz [4]); die heiße Lösung in mäßig konz. Schwefelsäure ist rot; beim Verdünnen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit wenig Wasser fällt ein farbloses Sulfat aus, mit viel Wasser die freie Base (R., P.-K.). Färbt Wolle und Seide in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung orangegelb (S., L.). — $C_{17}H_{17}ON + HCl$. Weiße Nadeln (aus mäßig verdünnter Salzsäure). Löst sich in verd. Salzsäure mit

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

[2]) Über die Existenz zweier Formen des 3-Acetamino-chalkons vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] DILTHEY, RADMACHER, *B.* **58**, 361.

[3]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] PFEIFFER, *A.* **441**, 250.

[4]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3811.

tiefroter Farbe; wird durch Wasser schon in der Kälte völlig zersetzt (R., P.-K.). — Pikrat. F: 150° (S., L.).

ω - [4 - Acetamino - benzal] - acetophenon, 4 - Acetamino - chalkon $C_{17}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgrüne Blättchen. F: 179° (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1762).

ω-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3 - Nitro - 4 - dimethylamino-chalkon [1]) $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. B. Aus äquimolekularen Mengen von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) und Acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali auf dem Wasserbade (SACHS, LEWIN, B. 35, 3577). — F: 130—131°. Färbt in essigsaurer Lösung Wolle dunkelgelb.

3-Nitro-ω-[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3′-Nitro-4-dimethylamino-chalkon [1]) $C_{17}H_{16}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. B. Durch Sättigen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Chlorwasserstoff und Zerlegen des sich innerhalb 24 Stunden abscheidenden Hydrochlorids mit Wasser (RUPE, WASSERZUG, B. 34, 3529). — Feuerrote Nadeln (aus Eisessig.) F: 165°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Eisessig und Benzol. Färbt Wolle und Seide goldgelb.

2-Amino-ω-benzal-acetophenon, 2′-Amino-chalkon [1]) $C_{15}H_{13}ON$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-ω-benzal-acetophenon (Bd. VII, S. 483) mit Zinnchlorür + Salzsäure (ENGLER, DORANT, B. 28, 2500). — Gelbe Prismen. F: 147°. Bildet mit Säuren tiefrote Salze. Beim Einleiten von Luft in die alkoh. Lösung des Hydrochlorids entsteht Indigo. — Das Acetylderivat schmilzt bei 165°.

4-Amino-ω-benzal-acetophenon, 4′-Amino-chalkon [1]) $C_{15}H_{13}ON$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Benzalamino-ω-benzal-acetophenon (s. u.) mit viel heißer, verdünnter Salzsäure (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 392). — $C_{15}H_{13}ON + HCl$. Farblose Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden.

4-Dimethylamino-ω-benzal-acetophenon, 4′-Dimethylamino-chalkon $C_{17}H_{17}ON$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. B. Durch Erwärmen von Zimtsäureanilid (Bd. XII, S. 279) und Dimethylanilin mit $POCl_3$ auf 80—100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (FECHT, B. 40, 3902). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Löst sich in Essigsäure und wäßr. Mineralsäuren gelb, in alkoh. Salzsäure rot.

4 - Benzalamino - ω - benzal - acetophenon, 4′ - Benzalamino - chalkon $C_{22}H_{17}ON$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Amino-acetophenon (S. 46) und Benzaldehyd in Alkohol bei Zusatz von alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 391). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin), rote Nadeln (aus Eisessig). F (beider Formen): 143—144°. Löslich in heißem Pyridin und Eisessig, sonst schwer löslich. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure feurig rot.

4-[3-Nitro-benzalamino]-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-4′-[3-nitro-benzalamino] - chalkon [1]) $C_{22}H_{15}O_5N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-acetophenon bei Gegenwart von alkoh. Kali (SCH., H., B. 37, 394). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 195°. Unlöslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure intensiv gelbe Färbung.

4-[4-Nitro-benzalamino]-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-4′-[4-nitro-benzalamino]-chalkon [1]) $C_{22}H_{15}O_5N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., H., B. 37, 394). — Ziegelrote Nadeln (aus Pyridin). F: 191—193°.

ω - [α - (3 - Oxy - anilino) - benzal] - acetophenon, β - [3 - Oxy - anilino] - chalkon [1]) $C_{21}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit β-[3-Oxy-phenylimino]-β-phenyl-propiophenon (Dibenzoylmethan-mono-[3-oxy-anil]) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot OH$, Bd. XIII, S. 415.

ω-Amino-ω-benzal-acetophenon, α-Amino-chalkon [1]) oder ω-[α-Amino-benzal]-acetophenon, β-Amino-chalkon [1]) $C_{15}H_{13}ON$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α- oder β-Imino-β-phenyl-propiophenon (α oder γ-Oxo-β oder α-imino-α.γ-diphenyl-propan) $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$, Bd. VII, S. 773 [2]).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] formulieren DUFRAISSE, MOUREU, Bl. [4] 41 [1927], 853, 861 diese Verbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot C_6H_5$.

ω-**Anilino-ω-benzal-acetophenon, α-Anilino-chalkon** oder ω-**[α-Anilino-benzal]-acetophenon, β-Anilino-chalkon** $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α oder β-Phenylimino-β-phenyl-propiophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 211.

ω-**Amino-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-α-amino-chalkon**[1]) oder ω-**[4-Nitro-α-amino-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-β-amino-chalkon**[1]) $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ ist desmotrop mit α oder β-Imino-β-[4-nitro-phenyl]-propiophenon (α-Oxo-β-imino-α-phenyl-γ-[4-nitro-phenyl]-propan oder γ-Oxo-α-imino-γ-phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-propan) $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, Bd. VII, S. 773.

ω-**[2.4-Bis-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 2.4-Bis-dimethylamino-chalkon**[1]) $C_{19}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) und Acetophenon in siedendem Methylalkohol in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 101). — Rotgelbes Öl. — Pikrat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. Sintert bei 158°, schmilzt bei 163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, leicht in Alkohol; sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

3-Amino-ω-[3-amino-benzal]-acetophenon, 3.3'-Diamino-chalkon[1]) $C_{15}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 483) mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3528). — Gelbliches Pulver, das sich an der Luft rasch bräunt. — $C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Prismatische Krystalle.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_{15}H_{12}ON_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 3-Amino-ω-[3-amino-benzal]-acetophenon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3528). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

3-Amino-ω-[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3'-Amino-4-dimethylamino-chalkon[1]) $C_{17}H_{18}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-ω-[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon (S. 116) mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol (R., W., *B.* **34**, 3530). — $C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Krystallinisches Pulver. Färbt sich an der Luft rasch braun. — $C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Oktaeder (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. *Aminoderivat des ms-Methylen-desoxybenzoins* $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH_2$.

ms-[α-Naphthylamino-methylen]-desoxybenzoin $C_{25}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ ist desmotrop mit ms-[α-Naphthylimino-methyl]-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$, Bd. XII, S. 1229.

3. *Aminoderivat des 2- oder des 3-Methyl-anthrons-(9)* $C_{15}H_{12}O = CH_3\cdot C_{14}H_9O$ (Bd. VII, S. 484).

1 oder 4-Amino-2 oder 3-methyl-anthron-(9) bezw. **1 oder 4-Amino-2 oder 3-methyl-anthranol-(9)** $C_{15}H_{13}ON$, Formel I oder II bezw. Formel III oder IV. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (S. 221) mit Jodwasserstoffsäure

NH2, CO, CH3, CH2 — I. | NH2, CH2, CH3, CO — II. | OH, NH2, CH3 — III. | NH2, CH3, OH — IV.

(D: 1,96) und rotem Phosphor; man verdünnt mit Wasser und kocht das Ungelöste mit sehr verdünnter Salzsäure aus (RÖMER, LINK, *B.* **16**, 703). — Krystallisiert aus Alkohol je nach der Geschwindigkeit der Ausscheidung in fast weiß erscheinenden oder gelben bis braunen

1) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

Nadeln. F: 183°. Sublimiert unter Zersetzung in roten Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe; die Lösungen fluorescieren schwach. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen purpurrot wird. Löslich in Kalilauge; die Lösung fluoresciert und scheidet an der Luft 1-Amino-2-methyl-anthrachinon aus. — Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 170°, das sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löst. — $C_{15}H_{13}ON + HCl + H_2O$. Hellgelbe, fast weiße Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivat des ω-[α-Methyl-benzal]-acetophenons*** $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 485).

ω-Amino-ω-[α-aminomethyl-benzal]-acetophenon, α-Amino-β-aminomethyl-chalkon[1]**, Anhydrobisphenacylamin** $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot NH_2){:}C(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit α-Imino-γ-amino-β-phenyl-butyrophenon $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot C({:}NH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, S. 175.

2. ***Aminoderivate des ω-[4-Methyl-benzal]-acetophenons*** $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 490).

4-Amino-ω-[4-methyl-benzal]-acetophenon, 4'-Amino-4-methyl-chalkon[1] $C_{16}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Zerlegen von 4-[4-Methyl-benzalamino]-ω-[4-methyl-benzal]-acetophenon (s. u.) mit heißer Salzsäure (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 393). — $C_{16}H_{15}ON + HCl$.

4-[4-Methyl-benzalamino]-ω-[4-methyl-benzal]-acetophenon, 4'-[4-Methyl-benzalamino]-4-methyl-chalkon $C_{24}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluylaldehyd (Bd. VII, S. 297) auf 4-Amino-acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kali (SCH., H., *B.* **37**, 393). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 188°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. ***Aminoderivate des α-Phenyl-α-benzal-acetons*** $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 491).

α-Phenyl-α(?)-[4-dimethylamino-benzal]-aceton $C_{18}H_{19}ON = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$(?). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzol-Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Phenylaceton (Bd. VII, S. 303) (MAYERHOFER *M.* **28**, 597). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol oder absol. Methylalkohol). F: 70—71°. Löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit kaffeebrauner Farbe.

Oxim $C_{18}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$(?). *B.* Beim Kochen der Lösung des α-Phenyl-α(?)-[4-dimethylamino-benzal]-aceton (s. o.) in absol. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (M., *M.* **28**, 601). — Weiße, lichtempfindliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182°. Unlöslich in Sodalösung und Kalilauge.

5. Aminoderivat des α-Benzyl-α'-benzal-acetons $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 492).

α-[α-Anilino-benzyl]-α'-benzal-aceton (Dibenzalaceton-Anilin) $C_{23}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.α.α'-Triphenyl-piperidon (Syst. No. 3187) aus Benzaldehyd, Aceton und Anilin in Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3694). Aus äquimolekularen Mengen von Anilin und Dibenzalaceton (Bd. VII, S. 500) bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (BERTINI, *G.* **29** II, 24). Aus Dibenzalaceton und Anilin bei viertägigem Erhitzen in alkoh. Lösung (FROMM, MC KEE, *B.* **41**, 3656). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141° (F., MC KEE). Fast unlöslich in kaltem Benzol (B.), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.-KR.). — Zerfällt beim Trocknen bei erhöhter Temperatur allmählich in Dibenzalaceton und Anilin (F., MC KEE). Dieselbe Spaltung erfolgt in Benzol-Lösung durch Chlorwasserstoff (P.-KR.). Durch Erwärmen mit verd. Salzsäure erfolgt Abspaltung von Benzaldehyd (B.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

6. Aminoderivat des ω-Cuminal-acetophenons $C_{18}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

4-Cuminalamino-ω-cuminal-acetophenon, 4′-Cuminalamino-4-isopropyl-chalkon [1] $C_{28}H_{29}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Cuminaldehyd (Bd. VII, S. 318) und 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon in Gegenwart von alkoh. Kali (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 394). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Konz. Schwefelsäure färbt blutrot.

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. Aminoderivat des 2-Phenyl-inden-(1)-ons-(3) [2] $C_{15}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_9H_5O$ (Bd. VII, S. 498).

1-p-Toluidino-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) [2] $C_{22}H_{17}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}>C \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-p-Tolylimino-2-phenyl-indanon-(3), Bd. XII, S. 914.

2. Aminoderivat des 2-Benzal-indanons-(1) $C_{16}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:C_9H_6O$ (Bd. VII, S. 499).

2-[4-Dimethylamino-benzal]-indanon-(1), 2-[4-Dimethylamino-benzal]-hydrindon-(1) $C_{18}H_{17}ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indanon-(1) (Bd. VII, S. 360) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von konz. Natronlauge (Feuerstein, *B.* **34**, 415). — Goldglänzende Blättchen. F: 165—166°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in verd. Mineralsäuren.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivat des Cinnamalacetophenons*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 499).

4-Cinnamalamino-ω-cinnamal-acetophenon $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon in Gegenwart von alkoh. Kali (Scholtz, Huber, *B.* **37**, 393). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 191°. Schwer löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure färbt violettrot.

2. ***Aminoderivate des Dibenzalacetons*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 500).

[4-Nitro-benzal]-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4′-Nitro-4-dimethylamino-dibenzalaceton $C_{19}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton (S. 72) und 4-Nitro-benzaldehyd in kaltem Alkohol mit verd. Natronlauge (Rupe, Siebel, *C.* **1906** II, 1325). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 215°. Löslich in Benzol, schwer in den meisten Lösungsmitteln; schwer löslich in verd. Säuren. — Gibt in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-4′-dimethylamino-dibenzal-aceton (s. u.). — $C_{19}H_{18}O_3N_2 + HCl$.

[4-Amino-benzal]-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4-Amino-4′-dimethyl-amino-dibenzalaceton $C_{19}H_{20}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4′-Nitro-4-dimethylamino-dibenzalaceton mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (Rupe, Siebel, *C.* **1906** II, 1325). — Intensiv rote Blättchen (aus Alkohol). F: 228°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. Löslich in verd. Salzsäure mit braunroter Farbe. Hat nur schwach basische Eigenschaften.

Bis-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4.4′-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton $C_{21}H_{24}ON_2 = CO[CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton und

---

[1] Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

[2] Bezifferung der vom Namen „Inden" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) bei Gegenwart von Alkohol und Alkali auf dem Wasserbade (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3576). — Gelbe bis orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, in verd. Mineralsäuren farblos (SA., L.). — Reagiert in Benzollösung mit Oxalylchlorid sowie mit Phosgen unter Bildung eines violetten (chinoiden) Ketochlorids $C_{21}H_{24}N_2Cl_2$ (STAUDINGER, *B.* **42**, 3984). Färbt in essigsaurer Lösung Wolle orangerot (SA., L.). — Pikrat. F: 163—165° (SA., L.).

4. Aminoderivat des Bis-[2-äthyl-benzal]-acetons $C_{21}H_{22}O$ = CO[CH: CH · C_6H_4 · C_2H_5]$_2$.

Bis-[2-(β-methylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 2.2'-Bis-[β-methylamino-äthyl]-dibenzalaceton $C_{23}H_{28}ON_2$ = CO[CH:CH·C_6H_4·CH_2·CH_2·NH·CH_3]$_2$. Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, *B.* **37**, 2739. *B.* Aus 3.4-Dihydro-isochinolin-chlormethylat (Syst. No. 3070) in wäßr. Lösung auf Zusatz von Aceton und Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **95**, 1750). — Farblose Nadeln (aus Äther). F: 105—106° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (P.). — $C_{23}H_{28}ON_2$ + 2HI. Nadeln. Zersetzt sich unter Orangefärbung bei ca. 180° (korr.); sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (P.).

l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Phenyl-α-naphthyl-ketons* $C_{17}H_{12}O$ = $C_{10}H_7$·CO·C_6H_5 (Bd. VII, S. 510).

[2-Amino-phenyl]-α-naphthyl-keton $C_{17}H_{13}ON$ = $C_{10}H_7$·CO·C_6H_4·NH_2. *B.* Aus 2-α-Naphthoyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 783) durch Einw. von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit (GRAEBE, *B.* **29**, 827; *A.* **340**, 254). Man erwärmt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1901) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid, gibt zu der erkalteten Lösung Naphthalin und Aluminiumchlorid, zersetzt mit Eiswasser und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4277). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5° (GR., *B.* **29**, 827). — Läßt sich durch Behandeln in alkoh. Lösung mit Salzsäure und Natriumnitritlösung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade in Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) überführen (GR., *B.* **29**, 827).

[4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-keton $C_{19}H_{17}ON$ = $C_{10}H_7$·CO·C_6H_4·N$(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Dimethylanilin und $POCl_3$ im Wasserbade und Zersetzung des Kondensationsproduktes mit verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 42853; *Frdl.* **1**, 598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

CO·⟨ ⟩·N$(CH_3)_2$ — NH·CH_3

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-keton $C_{20}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid [dargestellt aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-chlorid (Syst. No. 1905) und Methylanilin oder aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (Bd. XII, S. 417) und Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 23] mit Phosphoroxychlorid und Methyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) im Wasserbade und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* **4**, 223; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 220; *C.* **1903** I, 87; N., *B.* **37**, 1902, 1904). — Grüngelbe Krystalle. F: 211—212° (N.). Gibt mit Methyl-α-naphthylamin und $POCl_3$ das Farbsalz des [4-Dimethylamino-phenyl]-bis-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-carbinols (Bd. XIII, S. 777) (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 234; *C.* **1903** I, 87; *B.* **37**, 1902).

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton $C_{21}H_{22}ON_2$ = C_2H_5·NH·$C_{10}H_6$·CO·C_6H_4·N$(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phosphoroxychlorid und Äthyl-α-naphthylamin im Wasserbade und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* **4**, 223; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 220; *C.* **1903** I, 87; *B.* **37**, 1902, 1904). — Grünliche, prismatische Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Äthyl-α-naphthylamin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des [4-Dimethylamino-phenyl]-bis-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-carbinols (Bd. XIII, S. 777).

Imid $C_{21}H_{23}N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid (hergestellt nach Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* **2**, 23) mit Äthyl-α-naphthylamin und $POCl_3$ zu der Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C[:N(CH_3)(C_6H_5)Cl]\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$ und behandelt diese in alkoh. Lösung mit Ammoniakgas (NOELTING, *B.* **37**, 1905). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 199—200°; ziemlich löslich in heißem Alkohol und Benzol; leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure mit gelber Farbe (N.). — Wird durch Alkalien sehr leicht, durch Säuren ziemlich schwer gespalten (N.). Färbt orange (N.). — $C_{21}H_{23}N_3 + HCl$. Rote prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (N.).

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-keton $C_{22}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* **4**, 223; *B.* **37**, 1903, 1904). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 149°.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton $C_{23}H_{26}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (N., D. R. P. 84655; *Frdl.* **4**, 223; *B.* **37**, 1903, 1904). — Grüne oder gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133,5°.

[4-Amino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des Farbsalzes des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinols (Viktoriablau B) (Bd. XIII, S. 775) im geschlossenen Rohr mit konz. Salzsäure auf 230—250° (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* **22**, 1894). — Nur als amorphe gelbe Flocken erhalten. F: 92°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in heißem Toluol und Cumol. — Pikrat $C_{23}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Brauner Niederschlag. — $C_{23}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton $C_{25}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phenyl-α-naphthylamin und Phosphoroxychlorid im Wasserbade und Zersetzung der entstandenen Verbindung mit heißer alkoholischer Kalilauge oder mit konz. Schwefelsäure (NOELTING, D. R. P. 79390; *Frdl.* **4**, 221; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 220; *C.* **1903** I, 87; *B.* **37**, 1902, 1904). — Hellgelbe Nadeln. F: 201—202°. Löslich in Toluol, fast unlöslich in Alkohol. — Gibt mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinols (Viktoriablau B) (Bd. XIII, S. 775).

Imid $C_{25}H_{23}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung der aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phenyl-α-naphthylamin und $POCl_3$ entstandenen Verbindung (NOELTING, *B.* **37**, 1906). — Gelbe Prismen. F: 186°. In heißem Alkohol gelb löslich, in Benzol schwerer löslich und fast ohne Färbung. In Essigsäure mit grüngelber Farbe löslich. — $C_{25}H_{23}N_3 + HCl$. Rote Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton $C_{27}H_{26}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, *B.* **37**, 1903, 1904). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147°. Schwer löslich in Alkohol.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-keton $C_{26}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit p-Tolyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1225) und Phosphoroxychlorid im Wasserbade und Zersetzung der entstandenen Verbindung mit heißem alkoholischem Kali (NOELTING, D. R. P. 79390; *Frdl.* **4**, 222; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 221; *C.* **1903** I, 87; *B.* **37**, 1902, 1904). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221° (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 224; *B.* **37**, 1902). Löslich in Toluol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Salzsäure mit rotgelber Farbe; wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt (N., D. R. P. 79390; *Frdl.* **4**, 222). — Liefert mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-p-tolylamino-naphthyl]-carbinols (Bd. XIII, S. 775) (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 233; *C.* **1903** I, 87; *B.* **37**, 1902, 1913).

Imid $C_{26}H_{25}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung der aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid, p-Tolyl-α-naphthylamin und Phosphoroxychlorid erhältlichen Verbindung (NOELTING, *B.* **37**, 1907). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 164—165°. $C_{26}H_{25}N_3 + HCl$. — Rote Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-keton $C_{28}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, *B.* **37**, 1903, 1904). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 176—177°. Löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

2. ***Aminoderivate des Phenyl-β-naphthyl-ketons*** $C_{17}H_{12}O = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 511).

[4-Dimethylamino-phenyl]-β-naphthyl-keton $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von β-Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und Zersetzung des Produktes mit verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 42853; *Frdl.* **1**, 598). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

[4-Diäthylamino-phenyl]-β-naphthyl-keton $C_{21}H_{21}ON = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von β-Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und Zersetzung des Produktes mit verd. Säure (H. F., D. R. P. 42853; *Frdl.* **1**, 598). — Grünliches Krystallpulver. F: 74—75°.

2. Aminoderivat des 1-Phenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ons-(4) $C_{18}H_{14}O = C_6H_5\cdot C_5H_3O\!:\!CH\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 512).

1-Phenyl-3-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopenten-(5)-on-(4) $C_{20}H_{19}ON = \begin{matrix} HC\cdot CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!:\!CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge (Borsche, Menz, *B.* **41**, 202). — Zinnoberrote Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Färbt, als Sulfat gelöst, Seide dunkelorange.

3. Aminoderivat des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2) $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5\cdot CH\!:)_2C_5H_4O$ (Bd. VII, S. 513).

1.3-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{23}H_{26}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \\ H_2C\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon (Bd. VII, S. 5) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 292°.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivat des 1.3-Dibenzal-cyclohexanons-(2)*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5\cdot CH\!:)_2C_6H_6O$ (Bd. VII, S. 514).

1.3-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{24}H_{28}ON_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \\ CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (Wallach, *C.* **1908 I**, 639). — F: 244°.

2. ***Aminoderivat des 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclopentanons-(3)*** $C_{20}H_{18}O = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH\!:)_2C_5H_5O$ (Bd. VII, S. 515).

1-Methyl-2.4-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopentanon-(3) $C_{24}H_{28}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \\ CH_3\cdot HC\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 230,5°.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O$.

1. ***Aminoderivat des 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanons-(3)*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH\!:)_2C_6H_5O$ (Bd. VII, S. 515).

1-Methyl-2.4-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{25}H_{30}ON_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{———}C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \\ CH(CH_3)\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 109°.

2. ***Aminoderivat des 1-Methyl-3.5-dibenzal-cyclohexanons-(4)*** $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH\!:)_2C_6H_5O$ (Bd. VII, S. 516).

1-Methyl-3.5-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(4) $C_{25}H_{30}ON_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \\ CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 212—214°.

m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. Aminoderivate des 1.9-Benzanthrons-(10) $C_{17}H_{10}O$ (Bd. VII, S. 518).

Bz1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)] [1]**, Amino-peribenzanthron** $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bz1-Nitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Reduktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198507; *C.* **1908** I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle gelbe Färbungen erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* **1908** I, 2071; **1909** I, 482; II, 243). Gibt mit 1-Chlor-anthrachinon und mit 1.5-Dichlor-anthrachinon gelbe Küpenfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364).

6.Bz1-Diamino-[1.9-benzanthron-(10)] [1]**, Diamino-peribenzanthron** $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.Bz1-Dinitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Reduktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198507; *C.* **1908** I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle eine braunrote Färbung erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* **1908** I, 2071; **1909** I, 482; II, 243).

2.6.Bz1-Triamino-[1.9-benzanthron-(10)] [1]**, Triamino-peribenzanthron** $C_{17}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bz1-Nitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und Reduktion (B. A. S. F., D. R. P. 198507; *C.* **1908** I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle eine violettbraune Färbung erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* **1908** I, 2071; **1909** I, 482; II, 243).

2. Aminoderivate des Fuchsons $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ (Bd. VII, S. 520).

4'-Amino-fuchson-imid [2] $C_{19}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:NH$, s. Bd. XIII, S. 743.

4'-Anilino-fuchson-anil [2] $C_{31}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_5$ s. Bd. XIII, S. 747.

4'.4''-Diamino-fuchson-imid [2] $C_{19}H_{17}N_3 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH$ s. Bd. XIII, S. 754.

4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson [2] $C_{23}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C_6H_4:O$. *B.* Man kondensiert MICHLERsches Keton (S. 89) mit 4-Jod-anisol (Bd. VI, S. 208) nach der GRIGNARDschen Methode zu 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylcarbinol, das man als Oxalat isoliert und dann mit einem Gemisch von 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. 60%iger Schwefelsäure kocht (SCHLENK, *A.* **368**, 294). — Ziegelrote prismatische Krystalle (aus Benzol oder Toluol). Löslich in Benzol mit orangeroter, in Alkohol mit blaustichig-fuchsinartiger Farbe.

4'.4''-Dianilino-fuchson-anil $C_{37}H_{29}N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$ s. Bd. XIII, S. 760.

2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson [2] $C_{23}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C_6H_3(NH_2):O$ s. im Artikel 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinol, Bd. XIII, S. 822.

---

[1]) Zur Bezifferung in den von „Benzanthron" abgeleiteten Namen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, *B.* **44**, 1662.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Fuchson" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch siehe Bd. VII, S. 520.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des 4-Benzhydryl-benzaldehyds*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VII, S. 523).

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-formyl-triphenylmethan, 4-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd $C_{24}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Terephthalaldehyd mit Dimethylanilin und Zinkchlorid; man destilliert den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destilliert ihn im Dampfstrome; das Destillat löst man in Salzsäure, fällt durch Soda und krystallisiert aus Benzol um (Löw, *A.* **231**, 381). — Prismenartige Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 143° unter Rotfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallisierte Verbindung. — $C_{24}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Unbeständiger Niederschlag.

2. ***Aminoderivat des 2-Benzyl-benzophenons*** $C_{20}C_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

4′-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon, 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-1-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol $C_{24}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Guyot, Haller, *A. ch.* [8] **19**, 314, 346). — *B.* Man führt 4′-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Benzol in ihr Chlorid über und behandelt dieses nach Entfernung des entstandenen Phosphoroxychlorids mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (Guyot, Pignet, *C. r.* **146**, 985; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 325). — Blaßgelbe Nadeln. F: 133°; läßt sich im Vakuum in geringer Menge bei hoher Temperatur unzersetzt destillieren (G., P., *C. r.* **146**, 985; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 328). Unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol und in siedendem Alkohol (G., H., *A. ch.* [8] **19**, 328). — Wird durch Chloranil in Benzollösung zu 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) oxydiert, durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung zu 4′-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzhydrol (Bd. XIII, S. 770) reduziert (G., P., *C. r.* **146**, 985, 986; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 331, 341). Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig-Lösung in der Kälte liefert ein Trinitroderivat (s. u.) (G., P., *C. r.* **146**, 985; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 330). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid entsteht das salzsaure Farbsalz des 4′.4″-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 76) (G., P., *C. r.* **146**, 1044; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 337).

4′-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon, 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-1-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzol $C_{26}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 4′-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und Diäthylanilin analog der vorangehenden Verbindung (G., P., *C. r.* **146**, 986; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 329). — Weiße Nadeln. F: 104°. — Gleicht der vorangehenden Verbindung.

Trinitro-[4′-dimethylamino-2-(4-dimethylamino-benzyl)-benzophenon] $C_{24}H_{23}O_7N_5 = [(CH_3)_2N]_2C_{20}H_{11}O(NO_2)_3$. *B.* Aus 4′-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (s. o.) und rauchender Salpetersäure in der Kälte in Gegenwart von Eisessig (G., P., *C. r.* **146**, 985; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 330). — Gelbe Prismen. F: 174°.

Trinitro-[4′-diäthylamino-2-(4-dimethylamino-benzyl)-benzophenon] $C_{26}H_{27}O_7N_5 = (C_2H_5)_2N \cdot C_{20}H_{11}O(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4′-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon und Salpetersäure in der Kälte in Gegenwart von Eisessig (G., P., *C. r.* **146**, 986; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 331). — F: 125°.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivat des β.β-Diphenyl-propiophenons*** $C_{21}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 524).

β.β-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propiophenon, ω-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon $C_{25}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von [4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1916) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (Fosse, *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 528). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf [4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester, neben Benzoesäure, 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrylessigsäure (Syst. No. 1907), Kohlendioxyd und Alkohol (F., *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 527). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-

α-benzoyl-aceton (S. 230), neben 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton (S. 111) (FOSSE, *C. r.* **146**, 1042; *A. ch.* [8] **18**, 551). — Nadeln. F: 145° (unkorr.). — $C_{25}H_{28}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Oxim $C_{25}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185° (unkorr.) (FOSSE, *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 529).

2. ***Aminoderivate des α.β-Diphenyl-propiophenons*** $C_{21}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 525).

α-Phenyl-β-[4-amino-phenyl]-propiophenon, ms-[4-Amino-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{19}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von ms-[4-Nitro-benzyl]-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 526) mit Zinnchlorür und überschüssiger konzentrierter Salzsäure; man zersetzt das Zinnchloriddoppelsalz mit Schwefelwasserstoff und fällt die freie Base mit Sodalösung (BUDDEBERG, *B.* **23**, 2077). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_{21}H_{19}ON + HCl$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

β-Anilino-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-[α-Anilino-benzyl]-desoxybenzoin $C_{27}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ und desmotrope (?) Formen.

a) α-Form. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in geschmolzenem Zustande (FRANCIS, *Soc.* **75**, 867; **77**, 1195). Aus der β-Form bei mehrere Minuten langem Erhitzen auf 154° (F., *Soc.* **77**, 1196). — Nädelchen (aus einem Gemisch von Benzol oder Chloroform mit Petroläther). F: 154° (F., *Soc.* **75**, 867; **77**, 1195). — Wird durch Piperidin in die β-, durch Natriumäthylat in die γ-Form umgewandelt (F., *Soc.* **75**, 867, 868). — $4C_{27}H_{23}ON + 3HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung der α-Form (F., *Soc.* **77**, 1195). Farblose Nadeln. F: 104°; liefert in Chloroformlösung beim Sättigen mit Chlorwasserstoff ein in Rhomboedern vom Schmelzpunkt 124° krystallisierendes HCl-reicheres Produkt; wird von Wasser dissoziiert unter Rückbildung der α-Form, von kaltem Alkohol unter partieller Umwandlung in die γ-Form (F., *Soc.* **77**, 1196).

b) β-Form. *B.* Entsteht neben einer geringen Menge einer Verbindung von anscheinend derselben Zusammensetzung [Nadeln (aus Toluol); F: 188,5°], wenn zu der Schmelze von 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin und 1 Mol.-Gew. Benzalanilin eine Spur Piperidin gesetzt wird (F., *Soc.* **75**, 867). Wird aus der α-Form erhalten, wenn man deren eine Spur Piperidin enthaltende Lösung in Chloroform mehrere Stunden stehen läßt und dann mit Petroläther fällt (F., *Soc.* **75**, 867). — Krystalle. F: 164—165° (F., *Soc.* **75**, 868). Geht durch etwas anhaltendes Erhitzen auf 154° in die α-Form (F., *Soc.* **77**, 1196), durch Einw. von Natriumäthylat in die γ-Form (F., *Soc.* **75**, 868) über. — $4C_{27}H_{23}ON + 3HCl$. F: 122,5°; dissoziiert mit Wasser unter Regenerierung der β-Form der Base (F., *Soc.* **77**, 1196).

c) γ-Form. *B.* Entsteht bei 24-stdg. Einw. einer Spur Natriumäthylat auf die α- oder β-Form in benzolischer Lösung; man fällt durch Petroläther (F., *Soc.* **75**, 868). — Nadeln. F: 173—174° (F., *Soc.* **77**, 1196). — Gibt ein Hydrochlorid (F: 123°), das mit dem der β-Form identisch zu sein scheint (F., *Soc.* **77**, 1196).

β-[3-Nitro-anilino]-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-[α-(3-Nitro-anilino)-benzyl]-desoxybenzoin $C_{27}H_{22}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde bestimmt (F., *Soc.* **81**, 448). — *B.* Aus äquimolekularen Mengen Desoxybenzoin und N-Benzal-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 702) bei längerem Erhitzen auf 70° (F., *Soc.* **81**, 448). — Grünlichgelbe krystallinische Substanz (aus viel Benzol). F: 208°. Schwer löslich. Verändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Benzol.

β-p-Toluidino-α.β-diphenyl-propiophenon, ms-[α-p-Toluidino-benzyl]-desoxybenzoin $C_{28}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ und desmotrope(?) Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben der höherschmelzenden Form bei 2-tägigem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Desoxybenzoin und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) auf 50° (F., *Soc.* **81**, 445). — Krystalle (nicht ganz rein erhalten). F: 147°. Viel leichter löslich in Benzol als die höherschmelzende Form. Geht beim Schmelzen zum Teil in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde in Pyridinlösung bestimmt (F., *Soc.* **81**, 445). — *B.* Entsteht ohne Mitbildung der niedrigerschmelzenden Form, wenn Desoxybenzoin und Benzal-p-toluidin bei 65—70° kondensiert werden (F.). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Schmelzen (F.). — Krystalle (aus siedendem Toluol). F: 191°. Viel schwerer löslich in Benzol als die niedrigerschmelzende Form. Verändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Toluol.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{22}H_{20}O$.

1. ***Aminoderivate des Benzyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-ketons*** $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 526).

Benzyl-[β-anilino-α.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_{28}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und desmotrope (?) Formen.

a) α-Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (FRANCIS, *Soc.* **75**, 866). — *B.* Beim Vermischen von 1 oder 2 Mol.-Gew. Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) mit 1 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (F., *Soc.* **75**, 865). Aus der β-Form bei mehrere Minuten währendem Erhitzen auf 163—164°, sowie auf analoge Weise aus der γ-Form (F., *Soc.* **77**, 1194). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 164,5° (F., *Soc.* **75**, 865; **81**, 449); nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 168° (F., *Soc.* **77**, 1192). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* **75**, 865). — Wird durch Piperidin oder Phenylhydrazin in die β-, durch Natriumäthylat in die γ-Form umgewandelt (F., *Soc.* **75**, 866; **77**, 1193, 1194). — $C_{28}H_{25}ON + HCl$. Krystallinisches Pulver. F: 155,5°; wird von Wasser dissoziiert unter Rückbildung der α-Form der Base, von kaltem absolutem Alkohol unter partieller Umwandlung in die γ-Form (F., *Soc.* **77**, 1193).

b) β-Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (F., *Soc.* **75**, 866). — *B.* Aus der α-Form beim Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz einer Spur Piperidin oder durch Phenylhydrazin (F., *Soc.* **75**, 866; **77**, 1194). Aus der γ-Form durch Einw. von Piperidin (F., *Soc.* **77**, 1194). — F: 174,5° (F., *Soc.* **75**, 866; **77**, 1194). Geht durch einige Minuten währendes Erhitzen auf 163—164° unter Schmelzung in die α-Form über (F., *Soc.* **77**, 1194). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* **75**, 866). Wandelt sich unter Einw. von Natriumäthylat in die γ-Form um (F., *Soc.* **77**, 1194). — $C_{28}H_{25}ON + HCl$. Weißes krystallinisches Pulver. F: 162°; wird von Wasser unter Rückbildung der β-Form der Base dissoziiert; wird durch absol. Alkohol oder durch Erhitzen ohne Alkohol auf 155° in die α-Form übergeführt (F., *Soc.* **77**, 1194).

c) γ-Form. *B.* Aus der α- oder der β-Form durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Spuren Natriumäthylat (F., *Soc.* **75**, 866; **77**, 1194). — F: 181° bis 182° (F., *Soc.* **75**, 866; **77**, 1194). Geht durch Erhitzen in die α-Form, durch Piperidin in die β-Form über (F., *Soc.* **77**, 1194). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* **75**, 866). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der γ-Form in Toluol entsteht ein Hydrochlorid $C_{28}H_{25}ON + HCl$ (F: 161°), das mit dem der β-Form identisch zu sein scheint (F., *Soc.* **77**, 1194).

Benzyl-[β-(3-nitro-anilino)-α.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_{28}H_{24}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und desmotrope(?) Formen.

a) α-Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* **81**, 447). — *B.* Aus Dibenzylketon und N-Benzal-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 702) bei 7—10-tägigem Erwärmen auf 40—50° (F., *Soc.* **81**, 447). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 134—135°. Krystallisiert unverändert aus siedendem Alkohol oder Aceton. Leichter löslich in Benzol als die β-Form. — Wandelt sich durch Einw. von Piperidin in die β-, durch Einw. von Natriumäthylat in die γ-Form um.

b) β-Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* **81**, 447). — *B.* Aus der α-Form nach 2—3-tägigem Stehen in piperidinhaltiger Benzollösung (F., *Soc.* **81**, 447). — Grünlichgelbe krystallinische Masse. F: 177—178°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Bleibt bei längerem Erhitzen auf 134—135° (Schmelzpunkt der α-Form) unverändert. Eisenchlorid erzeugt keine Farbreaktion.

c) γ-Form. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der α-Form in Benzol, welches Spuren Natriumäthylat enthält (F., *Soc.* **81**, 448). — Krystallinisch. F: 182—183°. Ähnelt sonst in jeder Beziehung der β-Form.

Benzyl-[β-p-toluidino-α.β-diphenyl-äthyl]-keton $C_{28}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und desmotrope (?) Formen.

a) α-Form. *B.* Aus Dibenzylketon und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) bei 48-stdg. Erwärmen auf 60° (F., *Soc.* **81**, 443). Aus der β- oder der γ-Form beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol (F.). — Weiße krystallinische Substanz (aus siedendem Benzol). F: 164°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, aus dem sie unverändert krystallisiert werden kann. — Wird durch Spuren Phenylhydrazin, nicht aber durch Piperidin in die β-Form umgewandelt. — $C_{29}H_{27}ON + HCl$. Weiße krystallinische Masse. F: 143°. Wird durch Wasser dissoziiert unter Rückbildung der α-Form, ebenso auch durch absol. Alkohol.

b) β-Form. *B.* Aus der α-Form durch Krystallisation aus Benzol, welches Spuren Phenylhydrazin enthält (F., *Soc.* **81**, 444). — Krystalle (aus phenylhydrazinhaltigem Benzol). F: 174—175°. Geht beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol wieder in die α-Form über; wird aber zu der benzolischen Lösung etwas Natriumäthylat gesetzt und dann die Lösung längere Zeit erwärmt, so entsteht die γ-Form.

c) γ-Form. *B.* Aus der β-Form beim Umkrystallisieren aus natriumäthylathaltigem Benzol nach 12-stdg. Erwärmen der Lösung auf 50° (F., *Soc.* **81**, 444). — F: 181—182°. Sehr unbeständig. Wandelt sich beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol in die α-Form um.

Benzyl-[β-anilino-α-phenyl-β-(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton $C_{28}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und desmotrope (?) Formen.

a) Bei 147° schmelzende Form (α-Form). *B.* Entsteht neben einer zweiten bei 179—180° schmelzenden Form (s. u.), wenn äquimolekulare Mengen Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) und [3-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) bei 50—60° kondensiert werden; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Aceton (F., *Soc.* **81**, 445). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: 147°. Löslich in Benzol und Chloroform. Kann unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Geht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Benzol in die β-Form (F: 178—179°) über. — Hydrochlorid. Weißes krystallinisches Pulver. F: 136—137°. Wird leicht, sogar in trockner Luft dissoziiert in die α-Form der Base und Chlorwasserstoff.

b) Bei 179—180° schmelzende Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* **81**, 446). — *B.* Entsteht neben der α-Form (F: 147°) (s. o.) aus Dibenzylketon und [3-Nitrobenzal]-anilin bei 50—60° (F.). — Gelbe krystallinische Masse (aus Benzol). F: 179—180°. Geht bei längerem Erhitzen auf 147° unter Schmelzung in die α-Form über. Bei Krystallisation aus Spuren Piperidin enthaltendem Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 188—189°. Schwerer löslich in Benzol als die α-Form. — $C_{28}H_{24}O_3N_2 + HCl$. Weißes krystallinisches Pulver. F: 148—149°. Wird durch Wasser dissoziiert.

c) Bei 178—179° schmelzende Form (β-Form). *B.* Aus der α-Form (F: 147°) durch Umkrystallisation aus Benzol, welches Spuren Piperidin enthält (F., *Soc.* **81**, 446). — Hellgelbe krystallinische Masse. F: 178—179°. Krystallisiert unverändert aus Aceton und absol. Alkohol und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Beim längeren Erhitzen auf 147° geht sie unter Schmelzung in die α-Form über. — $C_{28}H_{24}O_3N_2 + HCl$. Weißes krystallinisches Pulver. F: 158°. Wird durch Wasser oder Alkohol leicht dissoziiert unter Bildung der β-Form der Base (F: 178—179°).

2. ***Aminoderivat des 3.3'.3''-Trimethyl-fuchsons*** [1] $C_{22}H_{20}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_3(CH_3) : O$.

4'.4''-Diamino-3.3'.3''-trimethyl-fuchson-imid [1] $C_{22}H_{23}N_3 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C : C_6H_3(CH_3) : NH$, s. Bd. XIII, S. 772.

n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

1. Aminoderivat des ms-Phenyl-anthrons $C_{20}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_{14}H_9O$ (Bd. VII, S. 529).

ms-p-Toluidino-ms-phenyl-anthron $C_{27}H_{21}ON =$ $C_6H_4 < \frac{C(C_6H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{CO} > C_6H_4$. *B.* Aus ms-Chlor-ms-phenyl-anthron (Bd. VII, S. 530) und p-Toluidin in Benzol (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3339). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 174—178° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Benzol. Gießt man die farblose Benzollösung auf gefrittetes Porzellan, so färbt sich dieses tiefblau; beim Verdunsten des Benzols verschwindet die Farbe, kehrt aber beim Anfeuchten mit Benzol wieder; Alkohol zerstört die Färbung sofort, nach Verflüchtigung des Alkohols kann sie aber durch Benzol wieder hervorgerufen werden.

2. Aminoderivat des Benzal-dibenzylketons $C_{22}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 533).

[4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon $C_{24}H_{23}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, *M.* **28**, 592). — Kanariengelbe prismatische Nädelchen (aus Äther). F: 118—119°. Leicht löslich in Äther und Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelkirschrot übergeht. Addiert Brom.

Oxim $C_{24}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon durch 5-stdg. Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (M., *M.* **28**, 594). — Fast weiße Nadeln. F: 184—185° (Bräunung). Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Soda.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Fuchson" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. Aminoderivat des ms-Benzal-anthrons $C_{21}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH\!:\!C_{14}H_8O$ (Bd. VII, S. 538).

ms-[α-Amino-benzal]-anthron $C_{21}H_{15}ON = C_6H_4\!<\!\!\begin{smallmatrix}C[:C(NH_2)\cdot C_6H_5]\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_4$ ist desmotrop mit ms-[α-Imino-benzyl]-anthron $C_6H_4\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH[C(:NH)\cdot C_6H_5]\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_4$, Bd. VII, S. 835.

2. Aminoderivat des α-Phenyl-α.α'-dibenzal-acetons $C_{23}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH\!:\!C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH\!:\!CH\cdot C_6H_5$.

α-Phenyl-α.α'-bis-[4-dimethylamino-benzal]-aceton $C_{27}H_{28}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\!:\!C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH\!:\!CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Phenylaceton in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, *M.* **28**, 601). — Gelbe Krystalle (aus Isoamylalkohol oder aus Eisessig). F: 225,5°. Unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in Alkohol; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Addiert Brom.

p) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O$.

Naphthochinon-(1.4)-mono-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid], Base des α-Naphtholblaus[1]) $C_{27}H_{26}ON_2$[1]), s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 27 g MICHLERsches Keton (S. 89) mit 16 g α-Naphthol und 50 g Benzol auf dem Wasserbade, versetzt tropfenweise mit 25 g Phosphoroxychlorid, erhitzt das Gemisch 11—12 Stdn., gießt nach dem Erkalten das Benzol ab, löst die tiefblaue Schmelze in verd. Essigsäure und gießt die heiße Lösung in heiße 20%ige Natronlauge, wodurch die Base gefällt wird, während die sie verunreinigenden Phosphorsäureester größtenteils in Lösung behalten werden (NOELTING, SAAS, *B.* **46** [1913], 961; vgl. EWER & PICK, D. R. P. 31321; *Frdl.* **1**, 90). Durch Erhitzen von MICHLERS Keton, Dimethyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) und Phosphoroxychlorid ohne Lösungsmittel oder vorteilhafter in Benzol und Zerlegen des bei der Kondensation entstehenden Chlorids mit Natronlauge; man krystallisiert die getrocknete Base aus Xylol um (NOELTING, PHILIPP, *B.* **41**, 580; N., S., *B.* **46**, 964). — Dunkelgrün schimmernde Krystalle (aus siedendem Xylol). F: 260—261° (N., PH.). Löslich in Äther und Xylol mit dunkelbraunroter Farbe, in Alkohol mit rotvioletter Farbe (N., PH.). Die Lösung in Äther oder Benzol färbt sich beim Schütteln mit verd. Säure blau (N., PH.). — Liefert durch Reduktion eine Leukobase (Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan) (Bd. XIII, S. 773) (N., PH.). Spaltet bei 3-tägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure MICHLERsches Keton ab (N., PH.). — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich (N., PH.).

$C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ / C_6H_4 ring fused: C—CH=CH—CO

Naphthochinon-(1.4)-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid]-methylimid $C_{28}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C\!:\!C_{10}H_6\!:\!N\cdot CH_3$ s. Bd. XIII, S. 774.

Naphthochinon-(1.4)-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid]-äthylimid $C_{29}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C\!:\!C_{10}H_6\!:\!N\cdot C_2H_5$ s. Bd. XIII, S. 775.

q) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O$.

1. ***Aminoderivate des α-Benzoyl-triphenylmethans*** $C_{26}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3$ (Bd. VII, S. 544).

4.4'-Bis-dimethylamino-α-benzoyl-triphenylmethan $C_{30}H_{30}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$[2]). *B.* Aus α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) bei längerem Kochen mit absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, GOLDMANN,

[1]) Die Bezeichnung α-Naphtholblau (zum Unterschied von Naphthoblau, Bd. XIII, S. 774), sowie obige Zusammensetzung und Formulierung sind der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von NOELTING, SAAS (*B.* **46**, 963) entnommen.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* **60** [1927], 2484.

B. **39**, 3771). — Rhombenförmige Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt in reinem Zustand bei 221° (MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* **60** [1927], 2483; vgl. W., G.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Benzol und Isoamylalkohol, sehr wenig in Äther und Petroläther, Äthylalkohol und Methylalkohol; löslich in verd. Säuren (W., G.). — Hydrochlorid. Sechsseitige Blättchen (W., G.).

4-Dimethylamino-α-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan $C_{30}H_{30}ON_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ [1]. *B.* Aus α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* **39**, 3770). Als Nebenprodukt neben α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 292) bei der Reduktion des α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykols mit Zinn, konz. Salzsäure und Alkohol (W., G.). — Farblose rhombenförmige Blättchen. F: 255—256°.

2. ***Aminoderivat des 2-Benzoyl-triphenylmethans*** $C_{26}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

4'.4'' - Bis - dimethylamino - 2 - [4 - dimethylamino - benzoyl] - triphenylmethan $C_{32}H_{35}ON_3$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Leukophthalgrün (S. 246) zu.

3. ***Aminoderivat des 4-Benzoyl-triphenylmethans*** $C_{26}H_{20}O$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 545).

x.x'.x'' - Triamino - 4 - benzoyl - triphenylmethan $C_{26}H_{23}ON_3$ = $(H_2N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Trinitroderivat des Diphenyl-[4-benzoyl-phenyl]-carbinols (Bd. VIII, S. 223) durch Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (BOURCET, *Bl.* [3] **17**, 84). — Weißlichgraue Krystalle. Zersetzt sich von 115° ab, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

r) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O$.

ms - Phenyl - ms - [4 - dimethylamino - phenyl] - anthron $C_{28}H_{23}ON$ = $C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt C_6H_4$. *B.* Aus Dimethylanilin, ms-Chlor-ms-phenyl-anthron (Bd. VII, S. 530) und Aluminiumchlorid (TÉTRY, *C. r.* **128**, 1407). — Gelbe durchsichtige Prismen. F: 215°.

ms - Phenyl - ms - [4 - diäthylamino - phenyl] - anthron $C_{30}H_{27}ON$ = $C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}{CO} \gt C_6H_4$. *B.* Aus Diäthylanilin, ms-Chlor-ms-phenyl-anthron und Aluminiumchlorid (TÉTRY, *C. r.* **128**, 1407). — Gelbe durchsichtige Prismen mit 1/2 Mol. Toluol (aus Toluol). F: 194—195°.

ms.ms - Bis - [4 - dimethylamino - phenyl] - anthron $C_{30}H_{28}ON_2$ = $C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2}{CO} \gt C_6H_4$. *B.* Entsteht neben ms-Oxy-ms-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron (S. 244) durch Behandlung von ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) mit Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Einw. von Natronlauge auf das Reaktionsprodukt (HALLER, GUYOT, *C. r.* **136**, 536; *Bl.* [3] **29**, 460), sowie aus Anthrachinon und Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 426). — Gelbe, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Nadeln (aus Benzol). F: 278° (H., G.), 276—278° (P.). Löslich in Benzol und Xylol mit schwach grüner Fluorescenz, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin und Petroläther (P.). Bildet mit verd. Mineralsäuren farblose, gut krystallisierende Salze (H., G.). — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin (H., G.).

ms.ms - Bis - [4 - diäthylamino - phenyl] - anthron $C_{34}H_{36}ON_2$ = $C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2}{CO} \gt C_6H_4$. *B.* Aus ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) und Diäthylanilin in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (HALLER, GUYOT, *C. r.* **136**, 537; *Bl.* [3] **29**, 462). — Gelbe Nadeln. Krystallisiert aus Benzol ohne Krystallbenzol. F: 218°. Etwas leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* **60** [1927], 2484.

s) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-36}O$.

Bis-[4-dimethylamino-benzal]-dibenzylketon $C_{33}H_{32}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5)]_2CO$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dibenzylketon in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, *M.* **28**, 595). — Gelbe Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 211°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Aminoderivat des Cyclobutandions-(1.3) $C_4H_4O_2$ (Bd. VII, S. 552).

2.4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1.3) $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot HC{<}{}^{CO}_{CO}{>}CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. Bd. IX, S. 230.

2. Aminoderivat des Cyclopentandions-(1.2) $C_5H_6O_2$ (Bd. VII, S. 552).

3-Anilino-cyclopentandion-(1.2)-anil-(2) $C_{17}H_{16}ON_2 = H_2C{<}{}^{CH(NH \cdot C_6H_5)—C:N \cdot C_6H_5}_{CH_2——————CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erwärmen einer Eisessig-Lösung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit einer essigsauren Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin (DIECKMANN, *B.* **35**, 3215). — Hellrote krystallinische Masse. Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, leichter in Benzol und Alkohol. — $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl$. Gelbe Blättchen. F: ca. 260° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroin, etwas leichter in Chloroform und Alkohol.

3. Aminoderivate des 1.1-Dimethyl-cyclohexandions-(3.5) $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_6(:O)_2$ (Bd. VII, S. 559).

4-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Amino-dimethyldihydroresorcin $C_8H_{13}O_2N = H_2N \cdot HC{<}{}^{CO \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Reduktion des Nitrodimethyldihydroresorcins (Bd. VII, S. 563) mit Zinn und konz. Salzsäure oder des Isonitroso-dimethyldihydroresorcins (Bd. VII, S. 858) mit Schwefelammonium (HAAS, *Soc.* **91**, 1440, 1443). — Liefert bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung Diazo-dimethyl-dihydroresorcin $C_8H_{10}O_2N_2$ (Syst. No. 2200). — $C_8H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

4-Acetamino-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Acetamino-dimethyldihydroresorcin $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot HC{<}{}^{CO \cdot CH_2}_{CO \cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt salzsaures 1,7 g Amino-dimethyl-dihydroresorcin (s. o.) mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 2,5 g Acetylchlorid im Wasserbade (H., *Soc.* **91**, 1443). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 115—116°.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Aminoderivat des Cyclohexen-(1)-dions-(3.6) $C_6H_6O_2$ (Bd. VII, S. 573).

2.4.4.5.5-Pentachlor-1-anilino-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) $C_{12}H_6O_2NCl_5 = Cl_2C{<}{}^{CO \cdot CCl}_{CCl_2 \cdot CO}{>}C \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrion-(1.2.4)-anil-(2), Bd. XII, S. 212.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-ons-(5)*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2(CH_3 \cdot CO)C_6H_5O$.

3-Anilino-1.1-dimethyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{16}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C{<}{\scriptstyle C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \atop \scriptstyle CO \text{———} CH_2}{>}C(CH_3)_2$. Vgl. hierzu den Artikel Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

2. ***Aminoderivat des 1.1-Dimethyl-4-äthyliden-cyclohexandions-(3.5)*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3 \cdot CH:)(CH_3)_2C_6H_4(:O)_2$.

1.1-Dimethyl-4-[α-anilino-äthyliden]-cyclohexandion-(3.5) $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):C{<}{\scriptstyle CO \cdot CH_2 \atop \scriptstyle CO \cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$. Vgl. hierzu den Artikel Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2$.

1. ***Aminoderivate des o-Chinons*** $C_6H_4O_2$ (Bd. VII, S. 600).

4-Amino-o-chinon-oxim-(1) $C_6H_6O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VIII, S. 237.

I. N·OH / :O / NH_2 II. N·OH / ·OH / NH

4-Amino-o-chinon-imid-(2)-oxim-(1) $C_6H_7ON_3$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) (Formel II), S. 135.

I. N·OH / :NH / NH_2 II. N·OH / ·NH_2 / NH

4-Methylamino-o-chinon-methylimid-(2)-oxim-(1) $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(:N \cdot CH_3)(:N \cdot OH)$ ist desmotrop mit 2-Methylamino-p-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1), S. 135.

4-Dimethylamino-o-chinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol** $C_8H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* In die Lösung von 10 g 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) in 10 Tln. Wasser und 30 Tln. 32%iger Salzsäure trägt man bei 0° die Lösung von 5,3 Tln. Natriumnitrit in 50 Tln. H_2O ein (Möhlau, *B.* **25**, 1059; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45268; *Frdl.* **2**, 174). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-5-dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 553) (M.; Kehrmann, Poplawski, *B.* **42**, 1277). Überführung in einen blaugrünen auf Chrombeize färbenden Farbstoff durch Erhitzen des salzsaures Salzes in wäßr. Lösung mit

I. N·OH / :O / $N(CH_3)_2$ II. NO / ·OH / $N(CH_3)_2$ III. NH / HO· / O / ·$N(CH_3)_2$

Zinnchlorür: B. A. S. F., D. R. P. 127425; *C.* **1902** I, 236. Auch beim Erhitzen des salzsauren Salzes in einem Gemisch von 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser bildet sich ein blauer, auf Chrombeize färbender Farbstoff (Schaar-Rosenberg, D. R. P. 121610; *C.* **1901** II, 78). Erhitzt man das salzsaure Salz mit α-Naphthol in siedendem Eisessig, so entsteht ein Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Oxy-dimethylamino-naphthophenoxazin der Formel III (Syst. No. 4382) entspricht (Möhlau, Uhlmann, *A.* **289**, 124). Herstellung von auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen durch Kondensation von 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol mit β-Naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975) bezw. dessen Sulfonsäuren: Bayer & Co., D. R. P. 77120; *Frdl.* **3**, 395. Durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit salzsaurem α-Naphthylamin in ca. 80%iger Essigsäure entsteht ein blauer Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Amino-

dimethylamino-naphthophenoxazin der Formel IV (Syst. No. 4370) entspricht (M., U., *A.* **289**, 111; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 45268; *Frdl.* **2**, 174). Blaue Farbstoffe sauren Charakters erhält man, wenn man statt Naphthylamin α-Naphthylaminsulfonsäuren anwendet (B. A. S. F., D. R. P. 74519; *Frdl.* **3**, 381). Über blaue Oxazinfarbstoffe aus 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol und aromatischen m-Diaminen vgl.: LEONHARDT & Co., D. R. P. 74690; *Frdl.* **3**, 387. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit 3-Dimethylamino-phenol

IV. H_2N· ... NH ... O ... ·$N(CH_3)_2$ V. $(CH_3)_2N$· ... NH ... O ... ·$N(CH_3)_2$

in Eisessig entsteht ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das Bis-dimethylamino-phenoxazin der Formel V (Syst. No. 4367) entspricht (M., U., *A.* **289**, 120); ähnliche Farbstoffe erhält man durch Kondensation mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 598) bezw. dessen N-Monoalkylderivaten (L. & Co., D. R. P. 81242; *Frdl.* **4**, 476). — $C_8H_{10}O_2N_2$ + HCl. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 184°; löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (M., *B.* **25**, 1059).

4-Äthylamino-o-chinon-oxim-(1) $C_8H_{10}O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-äthylimid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VIII, S. 237.

I. N·OH, :O, NH·C_2H_5 II. N·OH, ·OH, N·C_2H_5

4-Diäthylamino-o-chinon-oxim-(1) bezw. **6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol** $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitritlösung in die salzsaure Lösung von 3-Diäthylamino-phenol bei 0° (MÖHLAU, *B.* **25**, 1060; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45268; *Frdl.* **2**, 174). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 84°; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (M.). — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit Zinnchlorür entsteht ein blaugrüner, Chrombeize färbender Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 127425; *Frdl.* **6**, 500). Beim Kochen von salzsaurem Salz mit α-Naphthol in Eisessig bildet sich ein Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Oxy-diäthylamino-naphthophenoxazin der Formel III (Syst. No. 4382) entspricht (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 126).

I. N·OH, :O, $N(C_2H_5)_2$ II. NO, ·OH, $N(C_2H_5)_2$ III. HO· ... NH ... O ... ·$N(C_2H_5)_2$

Herstellung von auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen durch Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit β-Naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975) bezw. dessen Sulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 77120; *Frdl.* **3**, 395. Durch Eintragen von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol in die siedende Lösung von salzsaurem α-Naphthylamin in 80%iger Essigsäure erhält man den Farbstoff Nilblau (s. bei dessen Leukoverbindung, dem Amino-diäthylamino-naphthophenoxazin der Formel IV (Syst. No. 4370) (M., U., *A.* **289**, 116; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 45268; *Frdl.* **2**, 174). Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit α- oder β-Naphthylamin-sulfonsäuren zu blauen Farbstoffen sauren Charakters: B. A. S. F., D. R. P. 71147, 74519, 80532; *Frdl.* **3**, 380, 381; **4**, 483. Über blaue Oxazin-

IV. H_2N· ... NH ... O ... ·$N(C_2H_5)_2$ V. $(C_2H_5)_2N$· ... NH ... O ... ·$N(C_2H_5)_2$

farbstoffe aus 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol und aromatischen m-Diaminen vgl. LEONHARDT & Co., D. R. P. 74690; *Frdl.* **3**, 387. Beim Erhitzen von salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit 3-Diäthylamino-phenol in Eisessig entsteht ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das Bis-diäthylamino-phenoxazin der Formel V (Syst. No. 4367) entspricht (M., U., *A.* **289**, 122); ähnliche Farbstoffe entstehen mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol oder dessen N-Monoalkylderivaten (LEO. & Co., D. R. P. 81242; *Frdl.* **4**, 476). Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit 5-Amino-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911): B. A. S. F., D. R. P. 78710; *Frdl.* **4**, 484). — $C_{10}H_{14}O_2N_2$ + HCl. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 170° (M., *B.* **25**, 1060).

4-Anilino-o-chinon-oxim-(1) $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 2 Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. XII, S. 222.

I. N·OH, :O, NH·C_6H_5 II. N·OH, ·OH, N·C_6H_5

4-Anilino-o-chinon-anil-(2)-oxim-(1) $C_{18}H_{15}ON_3$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Anilino-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) (Formel II), S. 136.

I. $N\cdot OH$; $:N\cdot C_6H_5$; $NH\cdot C_6H_5$ — II. $N\cdot OH$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $N\cdot C_6H_5$

4 - p-Toluidino-o-chinon - oxim - (1) $C_{13}H_{12}O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-[p-tolylimid]-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. XII, S. 917.

I. $N\cdot OH$; $:O$; $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ — II. $N\cdot OH$; $\cdot OH$; $N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

4-[4-Dimethylamino-anilino] - o - chinon - oxim - (1) $C_{14}H_{15}O_2N_3$ (Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-[4-dimethylamino-anil]-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. XIII, S. 93.

I. $N\cdot OH$; $:O$; $NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ — II. $N\cdot OH$; $\cdot OH$; $N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

4.6 - Dinitro - 3 - anilino - o - chinon - dioxim (?) oder **3.5 - Dinitro - 4 - anilino - o - chinon - dioxim (?)** $C_{12}H_9O_6N_5$, Formel I oder II s. Bd. VII, S. 609.

I. $N\cdot OH$; $O_2N\cdot$; $:N\cdot OH$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; NO_2 (?) — II. $N\cdot OH$; $:N\cdot OH$; $O_2N\cdot$; NO_2; $NH\cdot C_6H_5$ (?)

3.5-Diamino-o-chinon $C_6H_6O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4) (Formel II), S. 251.

I. O; $:O$; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$ — II. OH; $:O$; $HN:$; $\cdot NH_2$

3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) in 50 ccm Alkohol in eine kalte Lösung von 7,5 g Anilin in 100 ccm Alkohol scheidet sich das Anilin-Additionsprodukt des 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinons aus; filtriert man letzteres ab und trägt eine Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon in 50 ccm Alkohol in das Filtrat ein, so scheidet sich nach andauerndem Rühren das Alkohol-Additionsprodukt des 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinons aus; 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon selbst erhält man durch wiederholtes Digerieren des Anilin-Additionsproduktes mit einem Gemisch von 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin in der Wärme (JACKSON, MAC LAURIN, *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 8, 15). — Rötlich, purpurfarbene, spitz zulaufende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 194—195° (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 15). Leicht löslich in Benzol, wenig in Ligroin; löslich in Natronlauge unter Zersetzung, löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe (J., MAC L., *Am.* **37**, 15). — Gibt bei mehrtägigem Stehen mit kaltem Alkohol das Additionsprodukt mit Alkohol (s. u.) (J., MAC L., *Am.* **37**, 17). Liefert beim Kochen mit Anilin in Benzol das Additionsprodukt mit Anilin (s. u.) (J., MAC L., *Am.* **37**, 16). Geht beim kurzen Kochen mit Anilin und Alkohol in 3-Chlor-2.5 dianilino-p-chinon-monoanil (F: 180°) (S. 143) über (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 17). Bei 3—4-tägigem Kochen mit Anilin in Alkohol erhält man 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 9, 18).

O; $Cl\cdot$; $:O$; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; $\cdot Cl$; $NH\cdot C_6H_5$

Verbindung mit Äthylalkohol $C_{20}H_{18}O_3N_2Cl_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 + C_2H_6O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon [bezw. von dessen Anilin-Additionsprodukt] mit kaltem Alkohol (J., MAC L., *Am.* **37**, 17). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-o-chinon. — Gelbe Platten (aus warmem Alkohol). F: 140—141° (Zers.) (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 17). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin; wird durch das siedende Gemisch von 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin unter Bildung von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon zersetzt (J., MAC L., *Am.* **37**, 17).

Verbindung mit Anilin $C_{24}H_{19}O_2N_3Cl_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 + C_6H_7N$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon mit Anilin in Benzol (J., MAC L., *Am.* **37**, 16). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-o-chinon. — Hellbraune Nadeln (aus Benzol). F: 164—165° (Zers.) (J., MAC L., *B.* **38**, 4103; *Am.* **37**, 16).

3.6 - Dibrom - 4.5 - dianilino - o - chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen der Hälfte einer Lösung von 5 g Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) in 100 ccm Alkohol in eine kalte Lösung von 7,5 g Anilin in 100 ccm Alkohol scheidet sich das Anilin-Additionsprodukt des 3.6-Dibrom-4.5-di-

O; $Br\cdot$; $:O$; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; $\cdot Br$; $NH\cdot C_6H_5$

anilino-o-chinons aus; filtriert man letzteres ab und trägt die zweite Hälfte der Chinonlösung in das Filtrat ein, so scheidet sich beim Rühren das Alkohol-Additionsprodukt des 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinons aus; man erhält das 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon selbst durch wiederholtes Digerieren des Anilin-Additionsproduktes mit einem Gemisch aus 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin bei 50° (JACKSON, PORTER, *B.* **35**, 3852; *Am.* **30**, 518, 526). — Dunkelpurpurrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton; schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin (J., P., *Am.* **30**, 527). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe; löslich in heißer Natronlauge unter Zersetzung (J., P., *Am.* **30**, 527). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in trocknem Äther eine Verbindung $C_{36}H_{28}O_4N_4Br_2$ (s. u.), mit Schwefeldioxyd in wasserhaltigem Äther eine farblose, oberhalb 300° schmelzende bromhaltige Verbindung (J., P., *Am.* **30**, 535). Verbindet sich beim Stehen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol zu Additionsprodukten (s. u.) (J., P., *B.* **35**, 3851; *Am.* **30**, 529, 531). Verbindet sich beim Kochen mit Anilin in Benzol zum Anilin-Additionsprodukt (s. u.) (J., P., *Am.* **30**, 528). Bei kurzem Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 145); kocht man mehrere Stunden, so wird 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) gebildet (J., P., *B.* **35**, 3851, 3854; *Am.* **30**, 532, 534).

Verbindung mit Methylalkohol $C_{19}H_{16}O_3N_2Br_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2 + CH_4O$. *B.* Bei Einw. von Anilin auf eine methylalkoholische Lösung des Tetrabrom-o-chinons (J., P., *Am.* **30**, 531). — Hellgelbe Platten. F: 144—145° (Zers.).

Verbindung mit Äthylalkohol $C_{20}H_{18}O_3N_2Br_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2 + C_2H_6O$. *B.* Bei 7-tägigem Stehen von mit Alkohol befeuchtetem 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon bezw. dessen Anilin-Additionsprodukt (J., P., *B.* **35**, 3853; *Am.* **30**, 529). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon. — Hellgelbe Platten (aus Benzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 142° unter Zersetzung.

Verbindung mit Anilin $C_{24}H_{19}O_2N_3Br_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2 + C_6H_7N$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon und Anilin in siedendem Benzol (J., P., *B.* **35**, 3853; *Am.* **30**, 528). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon. — Blaßbraune Nadeln (aus Benzol). F: 121—124° (Zers.); leicht löslich in Alkohol (unter langsamer Zersetzung), Benzol, Aceton, schwer in Äther und Ligroin; löslich in konz. Salzsäure unter Zersetzung, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblich grüner Farbe.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_4N_4Br_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6HBr(:O)_2\cdot C_6HBr(OH_2)(NH\cdot C_6H_5)_2$(?). *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon mit Schwefeldioxyd in wasserfreiem Äther (JACKSON, PORTER, *Am.* **30**, 535). — Rosetten kleiner grüner Nadeln. F: 186—188°. Ist sehr unbeständig. Wird beim Erwärmen und beim Lösen in Alkohol tiefrot.

2. *Aminoderivate des p-Chinons* $C_6H_4O_2$ (Bd. VII, S. 609).

2-Amino-p-chinon-imid-(4) $C_6H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dichromat wird erhalten durch Versetzen der wäßr. Lösung von salzsaurem 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549) mit Eisenchloridlösung und dann mit Natriumdichromatlösung (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **39**, 3438). — $2\,C_6H_6ON_2 + H_2Cr_2O_7$. Grünlichschwarze Körner. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beginnt sich bei 60° zu zersetzen. — Pikrat $C_6H_6ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braun, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Wasser mit blutroter Farbe.

[Formel: O, ·NH₂, NH]

2-Amino-p-chinon-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. das Indophenol $C_{12}H_{11}ON_3$, Bd. XIII, S. 504.

[Formel: $N\cdot C_6H_4\cdot OH$, ·NH_2, NH]

2-Amino-p-chinon-oxim-(1) bezw. **4-Oxy-o-chinon-imid-(2)-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-3-amino-phenol** $C_6H_6O_2N_2$ =

[Formeln: N·OH, ·NH_2, O bezw. N·OH, :NH, OH bezw. NO, ·NH_2, OH]

B. Aus 2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) [4-Nitroso-phenylendiamin-(1.3)] (S. 135) beim Erwärmen mit Natronlauge (BERTELS, *B.* **37**, 2278). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. Löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert mit Zinn und Salzsäure 3.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 564).

2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Amino-o-chinon-imid-(2)-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-1.3-diamino-benzol, 4-Nitroso-phenylendiamin-(1.3)** $C_6H_7ON_3$ =

N·OH, ·NH_2, NH bezw. N·OH, :NH, NH_2 bezw. NO, ·NH_2, NH_2

B. Wird (neben viel Bismarckbraun, Bd. XIII, S. 39) erhalten, wenn man 324 g m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) in 2,5 l Wasser und 444 g 33%iger Salzsäure löst, die Temperatur mit 3 kg Eis auf 0° erniedrigt und eine Lösung von 156 g Natriumnitrit in 600 ccm Wasser auf einmal zusetzt (Täuber, Walder, *B.* **33**, 2118; D. R. P. 123375; *C.* **1901** II, 670). — Granatrote Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 210° (T., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (T., W.). — Läßt sich durch Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Ammoniak zu 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) oxydieren (Bertels, *B.* **37**, 2277). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) (B.; vgl. T., W.). Spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge NH_3 ab (T., W.) unter Bildung von 2-Amino-p-chinon-oxim-(1) [4-Nitroso-3-amino-phenol] (s. o.) (B.). Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd eine Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$ (s. u.); beim Erwärmen mit Benzaldehyd und verd. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{11}ON_3$ (s. u.) (B.). — Hydrochlorid. Rotbraune Nadeln oder fast schwarze Prismen. Leicht löslich (T., W.).

Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$, vielleicht $(C_6H_5·CH:N)_2C_6H_3·NO$. *B.* Aus 4-Nitroso-phenylendiamin-(1.3) beim Erwärmen mit überschüssigem Benzaldehyd (Bertels, *B.* **37**, 2280). — Schwachgelbes Pulver. F: 240° (Zers.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure die Verbindung $C_{13}H_{11}ON_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{11}ON_3$, vielleicht Formel I oder II entsprechend. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitroso-phenylendiamin-(1.3) mit Benzaldehyd und verd. Salzsäure (B., *B.* **37**, 2280).

I. $H_2N·C_6H_3<\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}>C(OH)·C_6H_5$ II. $H_2N·C_6H_3<\begin{smallmatrix}N\\N(OH)\end{smallmatrix}>C·C_6H_5$

Aus der Verbindung $C_{20}H_{15}ON_3$ (s. o.) beim Erwärmen mit Salzsäure (B.). — Hellbraungelbe Nadeln. Wird bei 161° dunkel und schmilzt bei 164°. Löslich in Wasser und verd. Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien, wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt.

2-Methylamino-p-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Methylamino-o-chinon-methylimid-(2)-oxim-(1)** bezw. **N.N'-Dimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)**

$C_8H_{11}ON_3$ = N·OH, ·NH·CH_3, N·CH_3 bezw. N·OH, :N·CH_3, NH·CH_3 bezw. NO, ·NH·CH_3, NH·CH_3

B. Beim Behandeln von N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 53) in Äther mit alkoh. Salzsäure (O. Fischer, *A.* **286**, 174). — Stahlblaue, in durchfallendem Lichte rote Krystalle (aus Äther). F: 171°. Schwer löslich in Äther und Benzol mit grüner Farbe, ziemlich leicht in Alkohol mit rotgelber Farbe. — Salzsaures Salz. Hellrote Nadeln.

Eine als ein Dimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3) aufgefaßte Verbindung findet sich in sehr geringer Menge unter den Produkten der Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung von N.N.N'-Trimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) in verd. Schwefelsäure (O. F., *A.* **286**, 170). — Krystallisiert aus Benzol in stahlblauen, benzolhaltigen Nadeln, aus Äther in roten Nadeln. Sehr schwer löslich in Äther mit grüner Farbe. — $C_8H_{11}ON_3 + H_2SO_4$. Rote Nadeln (aus Wasser).

2-Dimethylamino-p-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1) bezw. **N¹.N³.N³-Trimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)** $C_9H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln der schwefelsauren Lösung von N.N.N'-Trimethyl-m-phenylendiamin mit Natriumnitritlösung (O. F., *A.* **286**, 171). Durch Aufkochen des Hydrochlorids des N'-Nitroso-N.N.N'-trimethyl-m-phenylendiamins (Bd. XIII, S. 53) mit Methylalkohol (F.). — Rote Nadeln (aus Äther oder Ligroin). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen, stahlblauen, im durchfallenden Lichte roten Prismen. F: 143°. Schwer löslich in Äther und Ligroin mit grüner Farbe, löslich in Alkohol mit grünstichig rotgelber Farbe; etwas löslich in Wasser. Beim Versetzen

N·OH, ·$N(CH_3)_2$, N·CH_3 bezw. NO, ·$N(CH_3)_2$, NH·CH_3

der schwefelsauren Lösung mit Natriumnitritlösung entsteht N^1-Nitroso-$N^1.N^3.N^3$-trimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 58). — $C_9H_{13}ON_3 + HCl$. Dunkelrote, derbe Krystalle. — $C_9H_{13}ON_3 + 2HCl$. Dunkelrote Nadeln.

2-Anilino-p-chinon-anil-(4) $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2 g 1-Amino-2.4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) in 500 ccm Wasser + 10 g konz. Salzsäure mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 50 g Wasser (O. Fischer, Heiler, *B.* **26**, 385). — Ziegelrote Warzen (aus Ligroin). F: 125° Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in Eisessig mit blauer Farbe.

2-Anilino-p-chinon-imid-(1)-anil-(4) $C_{18}H_{15}N_3$, Formel I. *B.* Bei $^1/_4$stdg. Schütteln einer Lösung von 1 Tl. 1-Amino-2.4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) in 50 Tln. Äther mit 15 Tln. Bleidioxyd (O. Fischer, Heiler, *B.* **26**, 384). — Orangerote Nadeln (aus Petroläther). F: 98°. — Geht beim Erwärmen mit Eisessig in das Phenazinderivat $C_{36}H_{28}N_6$ (Formel II oder III) (Syst. No. 3767) und 1-Amino-2.4-dianilino-benzol über.

2-Anilino-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Anilino-o-chinon-anil-(2)-oxim-(1)** bezw. **N.N′-Diphenyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)** $C_{18}H_{15}ON_3$ =

B. Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 1 Tl. N.N′-Diphenyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S 42) und 1 Tl. Isoamylnitrit in 10 Tln. Ätheralkohol mit 1 Tl. alkoh. Salzsäure (O. Fischer, Hepp, *A.* **255**, 145). — Braunrote Prismen mit blauem Reflex (aus Benzol). F: 153° (O. Fischer, *A.* **286**, 176). Unlöslich in Alkalien (O. F., H.). Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (O. F.). Wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Druckrohr auf 130° oder Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert (O. F.). Läßt sich durch Zinn + Salzsäure oder Zinkstaub + Essigsäure zu 1-Amino-2.4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) reduzieren (O. F., H.; O. F.). Liefert beim Erhitzen mit 2—3 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 110° Azophenin (S. 140) (O. F., H.). Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoh. Lösung des salzsauren Salzes mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin auf 50—60° entsteht eine bei 160° schmelzende Verbindung $C_{24}H_{21}N_5$ (O. F.). — $C_{18}H_{15}ON_3 + HCl$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (O. F., H., *A.* **255**, 146).

2-[2.4-Dinitro-anilino]-p-chinon-imid-(4)-[4-amino-anil]-(1) $C_{18}H_{14}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. Vgl. das Indamin $C_{18}H_{14}O_4N_6$, Bd. XIII, S. 71.

2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon $C_{13}H_{10}O_4N_2$, Formel I. *B.* Entsteht neben 2.5-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon (S. 142) beim Erhitzen von p-Chinon, gelöst in Eisessig, mit 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) (Leicester, *B.* **23**, 2795). — Rote Krystallmasse (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300°. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt bei 100° im Druckrohr das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3595).

2-[6-Oxy-3-methyl-anilino]-p-chinon $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 601) und Chinon (Zincke, Hebebrand, *A.* **226**, 72). — Schwarz. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

2-Acetamino-p-chinon $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure auf 2.4-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 551) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2400). Durch Einw. von schwefelsaurer Chromsäurelösung auf 3.4-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 565) (K., GAUHE, *B.* **31**, 2404). — Rotgelbe Prismen (aus Benzol). F: 142° (K., B.). Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (K., B.).

[Formel: O, O; ·NH·CO·CH$_3$]

5-Chlor-2-acetamino-p-chinon $C_8H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. schwefelsaurer Chromsäurelösung auf das nicht näher beschriebene 5-Chlor-2-acetamino-hydrochinon, welches durch kurze Einw. von konz. Salzsäure auf 2-Acetamino-p-chinon (s. o.) in Eisessig entsteht (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2402). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 174—175°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bei der Einw. von Anilin in Alkohol entsteht 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142).

[Formel: O, O; ·NH·CO·CH$_3$; Cl·]

3.5-Dichlor-2-anilino-p-chinon $C_{12}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. 2.6-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 633) in 15—20 Tln. Alkohol mit 0,3—0,4 Tln. konz. Salzsäure und dann mit 0,25 Tln. Anilin, filtriert von ausgeschiedenem 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon (S. 143) ab und fällt das Filtrat mit Wasser (NIEMEYER, *A.* **228**, 335). — Blauviolette, metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit tiefblauer Farbe.

[Formel: O, O; ·NH·C$_6$H$_5$; ·Cl; Cl·]

3.6-Dichlor-2-anilino-p-chinon $C_{12}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 1 Tl. 2.5-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 632) in 40 Tln. heißer Essigsäure, läßt etwas erkalten und fügt 0,4—0,5 Tle. konz. Salzsäure und ebensoviel Anilin hinzu; beim Stehen scheidet sich etwas 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon ab, das man abfiltriert; das Filtrat wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verd. Alkohol umkrystallisiert (N., *A.* **228**, 332). — Blaue Blättchen. F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe. — Beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon.

[Formel: O, O; Cl·; ·NH·C$_6$H$_5$; ·Cl]

3.5.6-Trichlor-2-anilino-p-chinon $C_{12}H_6O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 634) und wenig Anilin in essigsaurer Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure (N., *A.* **228**, 337). — Blaue Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Zersetzt sich gegen 200°. Liefert beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon (S. 144).

[Formel: O, O; Cl·; ·NH·C$_6$H$_5$; Cl·; ·Cl]

5-Brom-2-acetamino-p-chinon $C_8H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf 2-Acetamino-p-chinon in Eisessig und Behandlung des entstandenen nicht näher beschriebenen 5-Brom-2-acetamino-hydrochinons mit schwefelsaurer Chromsäurelösung (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2402). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 183—185°. Fast unlöslich in Wasser. Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142).

[Formel: O, O; ·NH·CO·CH$_3$; Br·]

3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon $C_{12}H_7O_7N_3$, Formel I oder II. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 520) in wäßr. Lösung mit Chromsäuregemisch unterhalb 25° (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1387; KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1067). — Goldgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 206°; sehr wenig löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, schwer in Äther und Benzol, leicht in Alkohol;

[Formel I: O, O; ·NH·; NO$_2$; ·OH; ·NO$_2$] [Formel II: O, O; O$_2$N·; ·NH·; NO$_2$; ·OH]

löslich in Alkalien mit braunvioletter Farbe (F.). — Wird bei der Einw. von rauchender Salzsäure in Eisessig in ein Hydrochinonderivat $O_2N\cdot C_6HCl(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ (dunkelrote Tafeln) übergeführt, das bei der Oxydation ein x-Chlor-3 oder 6-nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 138) liefert (K., I.). Liefert bei der Einw. von Anilin in Alkohol 2-Nitro-4-amino-phenol und 3-Nitro-2.5-dianilino-p-chinon (S. 145) (K., I.; vgl. F.).

6-Chlor-3 oder 5-nitro-2-anilino-p-chinon $C_{12}H_7O_4N_2Cl$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dichlor-2-nitro-p-chinon (Bd. VII, S. 644) mit Anilin in 85%igem Alkohol im Wasserbade (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* **18**, 1172). — Tafeln (aus Alkohol). F: 206—208°.

I. $Cl \cdot C_6HO_2(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ II. $Cl \cdot C_6HO_2(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$

x-Chlor-3 oder 6-nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon $C_{12}H_6O_7N_3Cl$ = $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6HCl(NO_2)(:O)_2$. *B.* Durch Oxydation des aus dem 3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 137) mit rauchender Salzsäure in Eisessig entstehenden gechlorten Hydrochinonderivates $O_2N \cdot C_6HCl(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ (dunkelrote Tafeln) mit Chromsäure in Eisessig (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1070). — Bronzeglänzende Blätter oder dunkelbraunrote Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol.

2.5-Diamino-p-chinon $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 554) in wenig Eisessig mit konz. Natriumdichromatlösung unter Eiskühlung und Verseifen des entstandenen 2.5-Bis-acetamino-p-chinons (S. 142) mit Schwefelsäure (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2100). — Violett schimmerndes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 325—330°. Sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. Die gelblichrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser hellviolett, beim Erhitzen hellgelb. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

$H_2N \cdot C_6H_2O_2 \cdot NH_2$

2.5-Diamino-p-chinon-diimid $C_6H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraaminobenzol (Bd. XIII, S. 337) mit Eisenchlorid scheidet sich das Hydrochlorid aus (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **20**, 335). Das Nitrat wird erhalten, wenn man die Lösung von 1 Tl. salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol in 15 Tln. Wasser mit 2 Tln. gewöhnlicher Salpetersäure und dann mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt (N., *B.* **20**, 2115). Die freie Base wird aus den Salzen durch Soda abgeschieden (N., H.). — Braune Nadeln. — Wird durch Reduktionsmittel in 1.2.4.5-Tetraamino-benzol zurück verwandelt (N., H.). Beim Eintragen des Nitrats in konz. Schwefelsäure entsteht 3.6-Dinitro-2.5-diamino-p-chinon (S. 145) (N.). Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° entsteht Azophenin (S. 140) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 258). — $C_6H_8N_4 + 2HCl$. Braunschillernde Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe (N., H.). — $C_6H_8N_4 + 2HNO_3$. Grüne Nadeln (N.).

$H_2N \cdot C_6H_2(:NH)_2 \cdot NH_2$

2.5-Bis-dimethylamino-p-chinon $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von p-Chinon (Bd. VII, S. 609) mit 10%iger wäßr. Dimethylaminlösung (MYLIUS, *B.* **18**, 467). Beim Vermischen von p-Chinon oder besser von 2-Chlor-p-chinon (Bd. VII, S. 630) mit etwas überschüssigem Dimethylamin in alkoh. Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, *B.* **23**, 905). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 173—174° (M.). Beim Schütteln mit kalter, verdünnter Salzsäure entsteht 5-Dimethylamino-2-oxy-p-chinon (Syst. No. 1878); beim Erhitzen mit verd. Kalilauge entsteht 2.5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377) (K.).

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_2O_2 \cdot N(CH_3)_2$

2-Amino-5-anilino-p-chinon $C_{12}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)(C_6H_5 \cdot NH)C_6H_2(:O)_2$. *B.* Man reduziert 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142) mit Zinnchlorür + Salzsäure in alkoh. Lösung, löst das ausfallende, nicht näher beschriebene salzsaure 2-Amino-5-anilino-hydrochinon in viel Wasser, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt bei Luftzutritt (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2401). — Violettbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 280—282°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge entstehen 5-Anilino-2-oxy-p-chinon (Syst. No. 1878) und 2.5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377).

2.5-Dianilino-p-chinon $C_{18}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Entsteht beim Kochen von p-Chinon mit Anilin und Alkohol, neben Hydrochinon (A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415) und einer braunroten, in Alkohol löslichen, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslichen Verbindung (KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 178). Neben 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) bei kurzem Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. p-Chinon in 20 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Anilin im Wasserbade (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 787). Beim Behandeln von Phenochinon (Bd. VII, S. 615) mit Anilin, neben Phenol (WICHELHAUS, *B.* **5**, 851). Beim Erwärmen von 2-Chlor-p-chinon (Bd. VII, S. 630) mit einer alkoholischen oder essigsauren Anilinlösung

(NIEMEYER, *A.* **228**, 331). Beim Erhitzen von 2.5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377) mit Anilin (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1655). Bei längerem Kochen von 1 Tl. Azophenin (S. 140) mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° Bé) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2483; **21**, 2618). — Rotbraune, metallglänzende Schuppen. Löst sich in sehr viel heißem Eisessig oder Anilin und krystallisiert daraus in bläulichvioletten Blättchen (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* **16**, 1556). Nicht schmelzbar; sublimiert unzersetzt (HE., Z.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (HE., Z.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (K., SCH., *A.* **210**, 179). — Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reduziert (K., SCH.). Beim Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man zuerst Azophenin und dann, bei 170°, Indulin (O. F. HEPP, *B.* **21**, 683).

2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-p-chinon $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Bei 2-stdg. gelindem Sieden einer Lösung von 3 Tln. p-Chinon in Eisessig mit 2,5 Tln. 2-Nitroanilin (LEICESTER, *B.* **23**, 2794). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 305°. Beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium unter Druck auf 100° entsteht eine Verbindung, die an der Luft in ein Fluorindinderivat $C_{18}H_{10}O_2N_4$ (Syst. No. 4148) übergeht.

2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil $C_{24}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim längeren Erhitzen von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd und verd. Essigsäure im Wasserbade, neben Azobenzol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **25**, 3575). Bei der Oxydation von Anilin in essigsaurer Lösung mit Natriumsuperoxyd, neben etwas Azobenzol (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3083). Bei 2-stdg. Erwärmen einer Lösung von 20 g Anilin in 125 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser mit einer Lösung von 12,5 g Kaliumbromat in 350 ccm Wasser im Wasserbade, neben etwas 2.5-Dianilino-p-chinon (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* **16**, 128; *C.* **1908** I, 266). Bei mehrstündigem Kochen von 2 Tln. Anilin mit 1 Tl. 2-Nitro-phenol und 10—20 Tln. 50%iger Essigsäure, neben kleinen Mengen 2.5-Dianilino-p-chinon (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 247). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von 4-Nitro-phenol in einer Mischung von 2 Tln. Anilin + 1 Tl. Salzsäure (D: 1,19) (LÖB, *Z. El. Ch.* **6**, 442; vgl. D. R. P. 116336; *C.* **1901** I, 75). Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von o-Chinon in Chloroform mit Anilin (JACKSON, KOCH, *B.* **31**, 1459; *Am.* **26**, 33). Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. p-Chinon in 20 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Anilin im Wasserbade, neben 2.5-Dianilino-p-chinon (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 787). Beim Erwärmen von 1 Tl. p-Chinon-monoanil (Bd. XII, S. 206) mit 15—20 Tln. Anilin auf 100°, neben 4-Oxy-diphenylamin (BANDROWSKI, *M.* **9**, 415). Aus Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) und Anilin in Alkohol, neben anderen Produkten (JACKSON, MAC LAURIN, *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 18). Aus Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) und Anilin in Alkohol, neben anderen Produkten (J., PORTER, *B.* **35**, 3851; *Am.* **30**, 534). Aus 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 143) beim Behandeln der äther. Lösung mit Schwefeldioxyd oder bei 3—4-tägigem Kochen mit Anilin und Alkohol (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 8, 18). Aus 3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 145) beim Behandeln mit einer äther. Lösung von Schwefeldioxyd oder bei mehrstündigem Kochen mit Anilin in Alkohol (J., P., *B.* **35**, 3851, 3852; *Am.* **30**, 534). Beim Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin in Alkohol (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 9, 18). Beim Kochen von 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin in Alkohol (J., P., *B.* **35**, 3851; *Am.* **30**, 534). Durch Erhitzen von 2-Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) [4-Nitroso-3-oxy-diphenylamin] (Bd. XII, S. 222) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 100° (KOHLER, *B.* **21**, 910; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 249). Neben Azophenin (S. 140) und wenig 5-Anilino-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911) bei gelindem Erwärmen der aus 5-Amino-2-oxy-benzoesäure erhältlichen Diazoverbindung mit Anilin (DIERBACH, *A.* **273**, 118). — Braunrote Nadeln. F: 202—203°. (Z., v. HA.; J., P.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (O. F., HE., *A.* **262**, 248), leicht löslich in Aceton (OS., SI.). Ist eine schwache Base (Z., v. HA.), unlöslich in wäßr. Säuren (O. F., HE.), löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (Z., v. HA.). Unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in alkoh. Kalilauge mit gelbroter Farbe (O. F., HE.). — Wird beim Erwärmen mit Alkoholen und konz. Schwefelsäure in Äther des 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anils-(1) (Syst. No. 1878) übergeführt (Z., v. HA.; vgl. KEHRMANN, *B.* **23**, 902). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) (Z., v. HA.). Bei längerem Erhitzen mit Anilin auf 180—200° entsteht Azophenin (J., P.). Durch Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man einen blauen Indulinfarbstoff (OS., SI.).

$N\cdot C_6H_5$

$C_6H_5\cdot NH\cdot$ [ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$

O

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3N_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge (10 Tle. Alkohol + 2 Tle. 33%iger Kalilauge) auf 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil im Wasserbade (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 789). — Rote Nadeln. F: 191—192°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Bildet mit Basen Salze.

2.5-Dianilino-p-chinon-imid-anil $C_{24}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation neutraler wäßriger Anilinsalzlösungen mit Bleidioxyd oder Mangandioxyd, neben Azophenin und etwas Azobenzol (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1268). — Rote Prismen (aus Aceton). F: 167°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Äther, schwer in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung, die bei Siedetemperatur violettblau wird und beim Verdünnen mit Wasser rote Fluorescenz zeigt. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder Zinkchlorid Azophenin (s. u.).

$N \cdot C_6H_5$; $\cdot NH \cdot C_6H_5$ [1]; $C_6H_5 \cdot NH \cdot$; NH

2.5-Dianilino-p-chinon-dianil, Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 681; HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1789. — *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 8 g Anilin in 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumjodat in 25 ccm Wasser und Erwärmen des Gemisches im Wasserbade (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *C.* **1908** I, 266). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anilin und salzsaurem Anilin bei 70—90°, neben Indulinen (SZARVASY, *Soc.* **77**, 212). Neben 2.5-Dianilino-p-chinon-imid-anil (s. o.) und etwas Azobenzol bei der Oxydation neutraler Anilinsalzlösungen (1 Tl. Anilinsalz in 5—10 Tln. Wasser) mit Bleidioxyd oder Mangandioxyd (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1268). Beim Erhitzen von 10 Tln. N-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 580) mit 200 Tln. Anilin und 10 Tln. salzsaurem Anilin auf 120—125° (WITT, *B.* **10**, 1311). Beim Stehenlassen einer Lösung von 3,5 g p-Chinon-bis-chlorimid (Bd. VII, S. 621) in 35 ccm Benzol mit 11 g Anilin (SCHAPOSCHNIKOW, *C.* **1907** II, 1504). Neben 4-Oxy-azobenzol (Syst. No. 2112) beim Erwärmen von p-Chinon-monoxim [4-Nitroso-phenol] (Bd. VII, S. 622) mit 3 Tln. Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* **8**, 1028). Neben 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) und p-Phenylendiamin bei 24-stdg. Erhitzen von 4-Nitroso-phenol mit salzsaurem Anilin auf 100° (WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 115). Beim Erhitzen von p-Chinon-imid-oxim [4-Nitroso-anilin] (Bd. VII, S. 625) mit 5 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 80—100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 686). Beim Erhitzen von p-Chinon-methylimid-oxim [4-Nitroso-methylanilin] (Bd. VII, S. 626) oder p-Chinon-äthylimid-oxim [4-Nitroso-äthylanilin] (Bd. VII, S. 626) mit 1 Tl. salzsaurem Anilin und 4—5 Tln. Anilin (O. F., H., *B.* **20**, 2480). Beim Erwärmen von 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) (oder 4-Nitroso-diäthylanilin) mit überschüssigem Anilin in Eisessig auf 80°, neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (W., *B.* **20**, 1539; vgl. KIMICH, *B.* **8**, 1032). Neben 4-Amino-diphenylamin beim Erwärmen von 100 g p-Chinon-anil-oxim [4-Nitroso-diphenylamin] (Bd. XII, S. 207) mit 100 g salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60—70° (O. F., H., *B.* **20**, 2480; IKUTA, *A.* **243**, 285). Beim Erhitzen von 1 Tl. 2-Anilino-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) [N.N'-Diphenyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)] (S. 136) mit 1 Tl. salzsaurem Anilin und 2—3 Tln. Anilin auf 110° (O. F., H., *A.* **255**, 146). Beim Erhitzen von 1 g 2-Methoxy-p-chinon-methylimid-(1)-oxim-(4) (Bd. VIII, S. 237) mit 1 g salzsaurem Anilin und 4 g Anilin im Wasserbade (BEST, *A.* **255**, 180). Neben N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80), beim Erwärmen von 1 Tl. p-Chinon-dianil (Bd. XII, S. 207) mit 15—20 Tln. Anilin auf 110° (BANDROWSKI, *M.* **9**, 417). Beim Erhitzen von 2.5-Diamino-p-chinon-diimid (S. 138) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° (O. F., H., *A.* **256**, 258). Durch Erhitzen von 2.5-Dianilino-p-chinon (S. 138) mit Anilin und salzsaurem Anilin bis zum Beginn der Blaufärbung (O. F., H., *B.* **21**, 683). Bei längerem Erhitzen von 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) mit Anilin auf 180—200° (JACKSON, PORTER, *Am.* **30**, 521). Bei 24-stdg. Erhitzen von 2 Tln. 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 80—90°, neben p-Phenylendiamin (W., *B.* **20**, 1539; vgl. W., THOMAS, *Soc.* **43**, 114). Beim Erhitzen von 4-Anilino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—90° (W., *B.* **20**, 1539). Beim Erhitzen von salzsaurem 2.4-Diamino-azobenzol (Chrysoidin, Syst. No. 2183) mit Anilin im Wasserbade (W., *B.* **20**, 1539). — *Darst.* Man erhitzt 100 g 4-Nitroso-diphenylamin mit 500 g Anilin und 100 g salzsaurem Anilin 8—10 Stdn. im Wasserbade; die ausgeschiedenen Krystalle werden nacheinander mit Wasser, verd. Alkohol und absol. Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert (O. F., H., *B.* **20**, 2480).

$N \cdot C_6H_5$; $\cdot NH \cdot C_6H_5$; $C_6H_5 \cdot NH \cdot$; $N \cdot C_6H_5$

Granatrote Blättchen oder Nadeln (aus Anilin oder Benzol). Monoklin (LEHMANN, *Z. Kr.* **6**, 581; *J.* **1882**, 369). F: 236—237° (W., TH., *Soc.* **43**, 114; OS., SI., *C.* **1908** I, 266), 240° (SCHA., *C.* **1907** II, 1504), 246° (BÖ., *B.* **34**, 1271). Unlöslich in Alkohol, Äther (KI., *B.* **8**, 1028) und in kaltem Benzol (SCHA., *C.* **1907** II, 1504), löslich in Chloroform (KI.). Unlöslich in Alkalien (KI.). Färbt sich mit heißer Salzsäure violett, ohne sich zu lösen (W., *B.* **10**,

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MAJIMA, AOKI (*B.* **44**, 3080), GOLDSCHMIDT (*B.* **53**, 34) und GOLDSCHMIDT, WURZSCHMITT (*B.* **55**, 3221).

1311). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei 300° plötzlich himmelblau wird; die Lösung zeigt nach Verdünnen mit Wasser karminrote Fluorescenz (W., TH. *Soc.* **43**, 115). — Azophenin zerfällt bei 3-stdg. Erhitzen auf 360° unter Bildung von Anilin, N.N'-Diphenyl-fluorindin (Formel I) (Syst. No. 4030) und eines Indulinfarbstoffs (W., *B.* **20**, 1540; vgl. O. F., H., *B.* **23**, 2789). Diphenylfluorindin entsteht auch beim Kochen der Lösung von Azophenin in Nitrobenzol mit Quecksilberoxyd (O. F., H., *B.* **28**, 301). Beim Erhitzen von Azophenin mit Salzsäure auf 160° erhält man neben anderen Produkten Anilinophenyl-aposafranin (Formel II) (Syst. No. 3745) (O. F., H., *A.* **256**, 261; **262**, 259; vgl. O. F., H., *B.* **28**, 2288; **29**, 368). Azophenin wird von alkoh. Schwefelammonium im Druckrohr bei 130—140° zu 1.2.4.5-Tetraanilino-benzol (Bd. XIII, S. 337) reduziert (O. F., H., *B.* **20**, 2482). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben anderen Produkten Anilin,

I. (C_6H_5, N, N, N, N, C_6H_5) II. (N, N, $\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot N\cdot C_6H_5$, C_6H_5) III. ($H_2N\cdot$, N, N, $\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot N\cdot C_6H_5$, C_6H_5)

p-Phenylendiamin (WI., TH., *Soc.* **43**, 115). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Eisessig entsteht 2.4-Dianilino-phenol (Bd. XIII, S. 551) (O. F., H., *A.* **256**, 260). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 100° entsteht eine in violetten Nadeln krystallisierende Sulfonsäure, die beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung auf 300° eine Sulfonsäure des N.N'-Diphenyl-fluorindins liefert (W., *B.* **20**, 1540). — Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Azophenin mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° Bé) auf höchstens 70° entsteht 5-Anilino-2-äthoxy-p-chinon-anil-(1) (Syst. No. 1878) (O. F., H., *B.* **21**, 676). Bei längerem Kochen von Azophenin mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° Bé) erfolgt Zerfall in Anilin und 2.5-Dianilino-p-chinon (O. F., H., *B.* **20**. 2483; **21**, 2618). Gibt kein Acetylderivat (W., *B.* **20**, 1540). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin Farbstoffe der Indulingruppe (W., TH., *Soc.* **43**, 116; W., *B.* **20**, 1539, 1540; O. F., H., *B.* **20**, 2484). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Azophenin und p-Phenylendiamin im geschlossenen Gefäß auf 165° entstehen Anilinophenylsafranin (Formel III) (Syst. No. 3766) und Anilin (BARBIER, SISLEY, *C. r.* **145**, 1186; *Bl.* [4] **3**, 148). Ersteres wurde auch beim Erhitzen von Azophenin mit salzsaurem p-Phenylendiamin, Anilin und Alkohol im Druckrohr auf 140° erhalten (O. F., H., *A.* **286**, 195; vgl. O. F., H., *B.* **28**, 2289; **29**, 368). Zur Bildung wasserlöslicher Induline durch Erhitzen von Azophenin mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von Benzoesäure oder von salzsaurem p-Phenylendiamin vgl. DAHL & Co., D. R. P. 43088; *Frdl.* **2**, 195. Herstellung graublauer wasserlöslicher Farbstoffe durch Erhitzen von Azophenin mit salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig: Farbwerk Griesheim, D. R. P. 55229; *Frdl.* **2**, 213.

2.5-Dianilino-p-chinon-anil-[4-chlor-anil], Chlorazophenin $C_{30}H_{23}N_4Cl = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)(:N\cdot C_6H_4Cl)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 2—3-stdg. Erwärmen von 2 Tln. p-Chinon-[4-chlor-anil]-oxim (4-Chlor-4'-nitroso-diphenylamin) (Bd. XII, S. 610) mit 6 Tln. Anilin und 1,1 Tln. salzsaurem Anilin auf 70—80° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2481; **21**, 682; IKUTA, *A.* **243**, 289). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 230° (O. F., H.; I.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Toluol (I.).

2.5-Dianilino-p-chinon-anil-p-tolylimid, Methylazophenin $C_{31}H_{26}N_4 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. p-Chinon-p-tolylimid-oxim (4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin) (Bd. XII, S. 913) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade; man kocht die Schmelze mit verd. Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus Xylol um (REICHOLD, *A.* **255**, 166). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 230°.

2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-p-chinon-anil-[4-chlor-anil], Trichlorazophenin $C_{30}H_{21}N_4Cl_3 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)(:N\cdot C_6H_4Cl)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt auf dem Wasserbad 1 Tl. salzsaures 4-Chlor-anilin mit 5 Tln. 4-Chlor-anilin auf 70° und fügt in kleinen Anteilen 1 Tl. p-Chinon-anil-oxim (4-Nitroso-diphenylamin) (Bd. XII, S. 207) hinzu; nach einer Stunde verdünnt man stark mit Alkohol und läßt stehen; das mit Wasser ausgekochte Rohprodukt löst man in heißem Toluol, leitet etwas Ammoniak ein und filtriert in siedenden Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 677). — Braunrote Prismen. F: 246°.

2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-p-chinon-bis-[4-chlor-anil], Tetrachlorazophenin $C_{30}H_{20}N_4Cl_4 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2C_6H_2(:N\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und p-Chinon-monoxim (4-Nitroso-phenol) (Bd. XII, S. 622) (O. F., H., *B.* **21**, 678). — Rote Prismen (aus Xylol). F: 265°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

2.5-Di-p-toluidino-p-chinon $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon-bis-p-tolylimid (s. u.) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (60° Bé) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 250). — Rote Nadeln (aus Methylalkohol).

O
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
O

2.5-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon $C_{20}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon (S. 136) bei der Einw. von p-Chinon auf 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in Eisessig (LEICESTER, *B.* **23**, 2795). — Bronzefarbene Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. In Alkohol viel schwerer löslich als 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon.

NO_2 O NO_2
$CH_3 \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$
O

2.5-Di-p-toluidino-p-chinon-bis-p-tolylimid $C_{34}H_{32}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) beim Erwärmen von p-Chinon-monoxim [4-Nitroso-phenol] (Bd. VII, S. 622) mit essigsaurem p-Toluidin (KIMICH, *B.* **8**, 1031; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 250). Aus p-Chinon-anil-oxim [4-Nitroso-diphenylamin] (Bd. XII, S. 207) und p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2480; IKUTA, *A.* **243**, 286). — Rote Blättchen (aus Chloroform). F: 249° (O. F., H., *B.* **20**, 2480), 249—250° (K.), 238° (I.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen blau, dann blaugrün (K.). Zerfällt beim Kochen mit Methylalkohol + Schwefelsäure (60° Bé) in p-Toluidin und 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon (s. o.) (O. F., H., *A.* **262**, 250).

$N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2.5-Bis-[2-methoxy-anilino]-p-chinon, 2.5-Di-o-anisidino-p-chinon $C_{20}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Hydrochinon beim Behandeln von p-Chinon mit 2-Amino-phenol-methyläther (Bd. XIII, S. 358) (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* **226**, 69). — Rotviolette Nadeln. F: 230°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

O
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
O

2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-p-chinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Beim Vermischen der heißen wäßrigen Lösungen von p-Chinon und salzsaurem 4-Amino-phenol; der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol mit etwas Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt (Z., H., *A.* **226**, 70). — Violettbraune Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 290°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnten Alkalien.

2.5-Bis-[4-methoxy-anilino]-p-chinon-bis-[4-methoxy-anil], 2.5-Di-p-anisidino-p-chinon-bis-[4-methoxy-anil] $C_{34}H_{32}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-diazoaminobenzol (Syst. No. 2234) beim Versuche der Umlagerung zu einer Aminoazoverbindung durch Erwärmen mit p-Anisidin und salzsaurem p-Anisidin (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 113; *C.* **1905** I, 1105). — Rote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 242°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

$N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

2-Anilino-5-acetamino-p-chinon $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen von Anilin zur alkoh. Lösung von 2-Acetamino-p-chinon (S. 137) oder von 5-Chlor-bezw. 5-Brom-2-acetamino-p-chinon (S. 137) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2400, 2402). — Fast schwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 278—280° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

O
$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_5$
O

2.5-Bis-acetamino-p-chinon $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 554) mit Natriumdichromat in Essigsäure (KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2099). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich gegen 300° dunkel und sublimiert zum Teil, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser gelblichblutrot.

2.5-Bis-[4-anilino-anilino]-p-chinon-imid-anil $C_{36}H_{30}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf p-Chinon-imid-anil (Bd. XII, S. 207) und überschüssiges 4-Amino-diphenylamin in Methylalkohol (WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* **42**, 4144). — Grünglänzende braune Blättchen (aus Naphthalin); rhombenförmige Täfelchen (aus Xylol mit $^1/_2$ Mol. Krystallxylol). F: 217—218° (korr.). Wird beim Schmelzen zum Teil unlöslich. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Anilin, löslich in heißem Äther, Benzol und Chloroform mit braunstichig roter Farbe, unlöslich in Ligroin, löslich in Eisessig und m-Kresol mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure rötlichbraun, bei gelindem Erwärmen tiefblau. — Gibt mit Bleidioxyd + Schwefelsäure p-Chinon in einer Ausbeute, welche etwa der Bildung von $5C_6H_4O_2$ aus $C_{36}H_{30}N_6$ entspricht. Wird von Zinnchlorür zu einer Leukobase reduziert. — $C_{36}H_{30}N_6 + HCl$. Blaues Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton mit blauer Farbe. — $C_{36}H_{30}N_6 + 2HCl$. Grünes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton mit blaugrüner Farbe.

3-Chlor-2.5-diamino-p-chinon $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon-diimid, Bd. VIII, S. 379.

3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf eine Lösung von 2.6-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 633) in Alkohol oder Essigsäure (NIEMEYER, *A.* **228**, 336). Bei kurzem Erhitzen von 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 378) mit alkoh. Anilin (KEHRMANN, *B.* **23**, 899). Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Tl. 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (F: 195°) in 10 Tln. rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 431; KEHRMANN, Privatmitteilung). — Braune Schuppen. F: 262° (N.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure (N.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (N.; K., *B.* **23**, 900). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon (K., *B.* **23**, 904).

3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil von Andresen $C_{24}H_{18}ON_3Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)(:N \cdot C_6H_5)$ (vgl. den folgenden Artikel). *B.* Beim Eingießen von 5 Mol.-Gew. Anilin in eine bei 60° gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Trichlor-p-chinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636); man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit heißem Alkohol, welcher das mitgebildete 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon (S. 144) ungelöst läßt (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 428). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Äther, Benzol, Eisessig und besonders in Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Wird von alkoh. Salzsäure in Anilin und 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon (s. o.) zerlegt. Leitet man salpetrige Säure in die alkoh. Suspension, so fallen metallgrüne Blättchen einer äußerst unbeständigen Nitrosoverbindung aus, welche mit kaltem Alkohol das ursprüngliche Anil regenerieren. Kochende wäßrige Natronlauge wirkt auf das Anil nicht ein; mit alkoh. Natron werden aber rote Nadeln eines Natriumsalzes erhalten, aus welchem Alkohol sofort das Anil wieder ausscheidet.

3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil von Jackson, MacLaurin $C_{24}H_{18}ON_3Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)(:N \cdot C_6H_5)$ (vgl. den vorangehenden Artikel). *B.* Bei längerer Einw. von Anilin auf Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) in alkoh. Lösung (JACKSON, MAC LAURIN, *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 8, 17). Durch kurzes Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin und Alkohol (J., MAC L., *B.* **38**, 4104; *Am.* **37**, 8, 17). — Schwarze Nadeln (aus Benzol + Methylalkohol). F: 180°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, weniger in Alkohol und Äther; löslich in konz. Salzsäure mit grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit dunkelpurpurroter Farbe. Wird durch heiße wäßrige Natronlauge nicht verändert. Wird in äther. Lösung von schwefliger Säure in 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei 3—4tägigem Kochen mit Anilin und Alkohol.

3-Chlor-2.5-bis-acetamino-p-chinon $C_{10}H_9O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3-Chlor-2.5-bis-acetamino-hydrochinon-diacetat (Bd. XIII, S. 791) in verd. Natronlauge, säuert die Lösung mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchlorid (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 491). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. Wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol mit rotgelber Farbe. — Gibt bei Reduktion in äther. Suspension mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 3-Chlor-2.5-bis-acetamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 791).

3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-chinon $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chloranil (Bd. VII, S. 636) und alkoh. Ammoniak (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **25**, 850). Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-chinon oder 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-p-chinon (Chloranilsäure-dimethyl- oder -diäthyl-äther, Bd. VIII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 371). — *Darst.* Man trägt allmählich mit wenig Alkohol angeriebenes Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein; das gefällte 3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-chinon wäscht man mit Alkohol und Ammoniak, löst es in kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Kalilauge und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 184). — Rotbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimierbar (L.; v. KN., SCH.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ammoniak (L.; v. KN., SCH.). Löslich in alkoh. Kali mit violettroter Farbe; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Chloranilsäure (Bd. VIII, S. 379) (L.; v. KN., SCH.). Wird von Salzsäure nicht verändert (L.; v. KN., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und durch mehr Wasser weinrot, indem zugleich 3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-chinon ausfällt (L.; v. KN., SCH.). — Liefert beim Kochen mit konz. Zinnchlorürlösung 3.6-Dichlor-2.5-diamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 791) (v. KN., SCH.). Salpetrige Säure in die schwefelsaure Lösung geleitet, bewirkt totale Zersetzung (v. KN., SCH.). Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin (Bd. I, S. 76) (v. KN., SCH.).

O
Cl·⟨ ⟩·NH_2
H_2N·⟨ ⟩·Cl
O

3.6-Dichlor-2.5-bis-isoamylamino-p-chinon $C_{16}H_{24}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_{11}\cdot NH)_2C_6Cl_2(:O)_2$. *B.* Aus dem Dibenzoat des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-chinon-bis-monomethylacetals (Bd. IX, S. 158) und Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) in siedendem Benzol (JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 531; *Am.* **20**, 417). Beim Behandeln von 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 380) mit Isoamylamin (J., T., *Am.* **20**, 417). Man erhitzt eine benzolische Lösung von Chloranil (Bd. VII, S. 636) mit Isoamylamin bis zur Rotfärbung (J., T., *Am.* **20**, 416). — Purpurrote Platten (aus Benzol). F: 224—225°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.6-Dichlor-2.5-bis-diisoamylamino-p-chinon $C_{26}H_{44}O_2N_2Cl_2 = [(C_5H_{11})_2N]_2C_6Cl_2(:O)_2$. *B.* Durch Einw. von Diisoamylamin (Bd. IV, S. 182) auf Chloranil in heißer benzolischer Lösung (J., T., *Am.* **20**, 419). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Unbeständig. F: ca. 77° bis 78°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6Cl_2(:O)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 632) mit Anilin (NIEMEYER, *A.* **228**, 333). Bei der Einw. von Anilin auf Trichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 634) in alkoholischer (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 423) oder essigsaurer (N., *A.* **228**, 337) Lösung. Beim Versetzen der alkoh. Lösung von Trichlor-p-chinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636) mit 3 Mol.-Gew. Anilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **24**, 431). Beim Kochen von Chloranil (Bd. VII, S. 636) mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* **114**, 306; A. W. HOFMANN, *J.* **1863**, 415; v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 187; ANDRESEN, *J. pr.* [2] **28**, 426). Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-anilino-p-chinon (S. 137) mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (N., *A.* **228**, 333). Beim Erwärmen der alkoholischen oder essigsauren Lösung von 3.5.6-Trichlor-2-anilino-p-chinon (S. 137) mit Anilin (N., *A.* **228**, 338). — Gelbbraune, metallglänzende Tafeln (aus Benzol). F: 285° bis 290° (A.), 290° (N.). Sublimiert fast unzersetzt (HE.; A.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig (v. KN., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure (v. KN., SCH.). Leicht löslich in alkoh. Kalilösung (HE.); beim Kochen mit konz. Kalilauge entweicht Anilin, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure (v. KN., SCH.). — Liefert beim Kochen mit konz. Zinnchlorürlösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 792) (v. KN., SCH.).

3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon-dianil, Dichlorazophenin $C_{30}H_{22}N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-p-chinon-dianil (Bd. XII, S. 208) und Anilin (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1902** I, 526).

$N\cdot C_6H_5$
Cl·⟨ ⟩·$NH\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot NH$·⟨ ⟩·Cl
$N\cdot C_6H_5$

3.6-Dichlor-2.5-bis-[2-äthoxy-anilino]-p-chinon, 3.6-Dichlor-2.5-di-o-phenetidino-p-chinon $C_{22}H_{20}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Trichlor-p-chinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636) und o-Phenetidin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **24**, 432). — Tiefbraune Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Öl. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon,

O
Cl·⟨ ⟩·$NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$
$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH$·⟨ ⟩·Cl
O

nur etwas leichter als dieses. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert.

3.6-Dichlor-2.5-bis-cyanamino-p-chinon $C_8H_2O_2N_4Cl_2$ = $(NC\cdot NH)_2C_6Cl_2(:O)_2$. Vgl. 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-p-chinon-bis-cyanimid, Bd. VIII, S. 382.

3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil $C_{24}H_{18}ON_3Br$, Formel I oder II. *B.* Aus Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) bei längerem Stehen der alkoh. Lösung mit Anilin oder beim Versetzen der siedenden Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Anilin (JACKSON, PORTER, *B.* **35**, 3854; *Am.* **30**, 532). Aus 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) bei kurzem Kochen mit bromwasserstoffsaurem Anilin in Alkohol (J., P., *B.* **35**, 3854) oder mit

I. $N\cdot C_6H_5$ (oben); $C_6H_5\cdot NH\cdot$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot Br$; O (unten)

II. O (oben); $C_6H_5\cdot NH\cdot$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot Br$; $N\cdot C_6H_5$ (unten)

Anilin in Alkohol (J., P., *Am.* **30**, 532). — Schwarze Platten (aus Benzol + Methylalkohol). F: 173°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. Konzentrierte heiße Salzsäure löst langsam mit grüner Farbe, konz. Schwefelsäure mit dunkelpurpurroter Farbe. Wird von äther. Schwefeldioxydlösung in 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) übergeführt. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei mehrstündigem Kochen mit Anilin oder salzsaurem Anilin in Alkohol.

3.6-Dibrom-2.5-diamino-p-chinon $C_6H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bromanil (Bd. VII, S. 642) und alkoh. Ammoniak (STENHOUSE, *A.* **91**, 312). — Braunrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

(Formel: O; $Br\cdot$; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$; $\cdot Br$; O)

3.6-Dibrom-2.5-dianilino-p-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6Br_2(:O)_2$. *B.* Beim Eingießen von Anilin in eine heiße Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

3.6-Dibrom-2.5-bis-cyanamino-p-chinon $C_8H_2O_2N_4Br_2$ = $(NC\cdot NH)_2C_6Br_2(:O)_2$. Vgl. 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-p-chinon-bis-cyanimid, Bd. VIII, S. 383.

3-Nitro-2.5-dianilino-p-chinon $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von 3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 137) mit Anilin in Alkohol (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1387; vgl. KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1067, 1071). Beim Kochen des Anilinsalzes des 3-Nitro-2.5-dioxy-p-chinons (Bd. VIII, S. 384) mit 15 Tln. Anilin, neben sehr viel 3-Nitro-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) (Syst. No. 1878) (K., I.). — Violettblaue, metallisch glänzende Körnchen (aus viel Alkohol). F: 260° (Zers.) (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Lösung in siedendem Alkohol und Eisessig braungelb, in konz. Schwefelsäure violett, in verd. Natronlauge braun (K., I.).

(Formel: O; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; $\cdot NO_2$; O)

3.6-Dinitro-2.5-diamino-p-chinon $C_6H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. salpetersaurem 2.5-Diamino-p-chinon-diimid (S. 138) in 15—20 Tle. konz. Schwefelsäure bei +10°; man fällt die Lösung durch Eis (NIETZKI, *B.* **20**, 2115). — Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in verd. Kalilauge; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Nitranilsäure (Bd. VIII, S. 384). Verbindet sich mit starken Säuren; die Salze werden aber durch Wasser sofort zerlegt. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Tetraamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 793) reduziert.

(Formel: O; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; O)

2.5-Diamino-dithio-p-chinon $C_6H_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Digerieren der siedenden Lösung von „Phenylendiamin-(1.4)-bis-thiosulfonsäure-(2.5)" (Bd. XIII, S. 792) $(H_2N)_2C_6H_2(S\cdot SO_3H)_2$ mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure (GREEN, PERKIN, *Soc.* **83**, 1208). — Granatrote Prismen (aus Anilin durch Alkohol). F: 234—235° (Zers.). Löslich in siedender wäßriger Natriumsulfidlösung mit gelber Farbe. — $C_6H_6N_2S_2+HCl$. Ockergelbe Nadeln. — $C_6H_6N_2S_2+2HCl$. Gelbe Nadeln.

(Formel: S; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$; S)

2.6-Diamino-p-chinon $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem 2.6-Diamino-p-chinon-imid-(4) (S. 146) mit verd. Salzsäure (HEINTZEL, *J. pr.* [1] **100**, 221; *J.* **1867**, 625; vgl. HEPP, *A.* **215**, 352 Anm.). Bei der Oxydation von salzsaurem 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (Bd. XIII, S. 336)

(Formel: O; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; O)

mit Eisenchlorid in der Wärme (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 542). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Farblose Nadeln (HEI.). — $2C_6H_6O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (HEI.).

2.6-Diamino-p-chinon-imid-(4) $C_6H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Oxydation von salzsaurem 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (Bd. XIII, S. 336) mit Eisenchlorid in der Kälte (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **30**, 542). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triaminophenol (Bd. XIII, S. 569) mit konz. Eisenchloridlösung (HEINTZEL, *J. pr.* [1] **100**, 216; *J.* **1867**, 625; vgl. HEPP, *A.* **215**, 351 Anm.). — $C_6H_7ON_3 + HCl$. Stahlblaue, im durchfallenden Lichte braune Nadeln (HEI.; N., HA.). Wird durch heißes Wasser zersetzt (HEI.).

O
$H_2N \cdot$ [Ring] $\cdot NH_2$
NH

2.6-Bis-acetamino-p-chinon $C_{10}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.6-Trisacetamino-phenol (Bd. XIII, S. 570) durch Eisenchlorid, Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (BAMBERGER, *B.* **16**, 2402). Beim Einleiten von Luft in eine alkal. Lösung von 2.6-Bis-acetamino-hydrochinon-diacetat (Bd. XIII, S. 793) (NIETZKI, PREUSSER, *B.* **19**, 2248; **20**, 797). — Goldglänzende, dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 265—270° (N., P., *B.* **20**, 797). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in heißem Eisessig (N., P., *B.* **19**, 2248). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B.). Löslich in Alkalien; die alkal. Lösung färbt sich rasch braun (N., P., *B.* **20**, 798). Wird von Zinnchlorür zu 2.6-Bis-acetamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 793) reduziert (N., P., *B.* **19**, 2249); erwärmt man längere Zeit mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure, so wird 2.6-Diaminohydrochinon (Bd. XIII, S. 792) gebildet (N., P., *B.* **20**, 798).

O
$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$ [Ring] $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$
O

Triamino-p-chinon $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung $C_6H_7O_2N_3$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XIII, S. 346.

O
[Ring] $\cdot NH_2$
$H_2N \cdot$ [Ring] $\cdot NH_2$
O

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***Aminoderivat des 3-Methyl-o-chinons*** $C_7H_6O_2 = O{:}C_6H_3(CH_3){:}O$ (Bd. VII, S. 645).

5-Amino-3-methyl-o-chinon-imid-(1) $C_7H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. den Artikel 6-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(4) auf S. 149.

CH_3
[Ring] $:O$
$H_2N \cdot$ [Ring] $:NH$

2. ***Aminoderivate des Methyl-p-chinons*** $C_7H_6O_2 = O{:}C_6H_3(CH_3){:}O$ (Bd. VII, S. 645).

5-Halogen-3-amino-2-methyl-p-chinon, 5-Halogen-3-amino-toluchinon[1]) $C_7H_6O_2NHlg$, s. nebenstehende Formel. Vgl. die Verbindungen $C_7H_6O_2NCl$ und $C_7H_6O_2NBr$, Bd. XIII, S. 794.

CH_3
$H_2N \cdot$ [Ring] $:O$
$O:$ [Ring]
Hlg

5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)[1]) $C_7H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat wird erhalten, wenn man die wäßr. Lösung von salzsaurem 4.6-Diamino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 597) mit Eisenchlorid und dann mit Natriumnitrat versetzt (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **39**, 3440). — Dichromat. Leicht löslich. — $C_7H_8ON_2 + HNO_3$. Schwarzrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Ziemlich löslich in Wasser. — Mercurichlorid-Doppelsalz. Schwarzrote Nadeln.

CH_3
[Ring] $:NH$
$O:$ [Ring]
NH_2

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

5-Amino-2-methyl-p-chinon-p-tolylimid-(1), 5-Amino-toluchinon-p-tolylimid-(1) $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt eine Lösung von 4 g 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (s. u.) in 80 ccm Alkohol und 5 ccm 30%iger Salzsäure 15 Minuten bei 25° stehen, gießt die Lösung in Wasser und fällt die Base durch Natriumacetat (GREEN, *B.* **26**, 2775; *Soc.* **63**, 1401; vgl. BARSILOWSKI, Ж. **19**, 146; *C.* **1887**, 856; KLINGER, PITSCHKE, *B.* **17**, 2442). — Rötlichbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143—145°; leicht löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe; Salzsäure spaltet bei längerem Kochen p-Toluidin ab (G.).

[Formel: CH_3; $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $O:$; NH_2]

5-Amino-2-methyl-p-chinon-[2-oxy-4-methyl-anil]-(1), 5-Amino-toluchinon-[2-oxy-4-methyl-anil]-(1) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, BORSCHE, WELLER, *B.* **54** [1921], 1315. — *B.* Bei der Oxydation von 4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 590) in wäßr. Lösung mit Luft (KEHRMANN, BÜHLER, *B.* **39**, 137; v. AU., BO., W.). — Orangerote blauschimmernde Krystalle (aus Benzol). F: 185—186° (v. AU., BO., W.). Leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in verd. Säuren (K., BÜ.). Gegen Reduktionsmittel sehr beständig (K., BÜ.). — Salze: K., BÜ. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Rotbraune Krystalle. — $2C_{14}H_{14}O_2N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HNO_3$. Rotbraune Nadeln. — $2C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Krystalle.

[Formel: CH_3, OH; $:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$; $O:$; NH_2]

5-Amino-2-methyl-p-chinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4), 5-Amino-toluchinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4)[1] $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Chromsäure in Eisessig in eine Lösung von 6-Amino-3.4'-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 155) und Anilin in Eisessig (GREEN, *B.* **26**, 2781). — Dunkelrote Platten (aus Xylol). F: 204°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend blau.

[Formel: CH_3; $:N\cdot C_6H_5$; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$; NH_2]

5-Amino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid, 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid $C_{21}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2—3-stdg. Stehen einer mit 360 g Kaliumdichromat versetzten Lösung von 212 g p-Toluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 l Wasser von 5° (GREEN, *B.* **26**, 2774; *Soc.* **63**, 1400; vgl. BARSILOWSKI, *A.* **207**, 102; PERKIN, *Soc.* **37**, 546; KLINGER, PITSCHKE, *B.* **17**, 2440; BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1280). Man löst das Rohprodukt in kalter Essigsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtriert und übersättigt das Filtrat mit Soda; den entstandenen Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und krystallisiert ihn dann aus Xylol um (G.). Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 9 g 6-Amino-3.4'-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 155) und 5 g p-Toluidin in 50 ccm Eisessig mit einer Lösung von 6 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig (G.). Aus 4-Amino-2.5-di-p-toluidino-toluol (Bd. XIII, S. 302) durch Luft oder andere Oxydationsmittel (G.). — Dunkelrote Platten (aus Xylol). F: 227° (G.), 235° (Bö.). Leicht löslich in Eisessig (G.), löslich in Alkohol (Bö.), schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Bordeauxrot um, während zugleich p-Toluidin abgespalten wird (G.). Zerfällt beim Stehen mit alkoh. Salzsäure in p-Toluidin und 5-Amino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (s. o.) (G.). Bei der Reduktion, z. B. mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Essigsäure, entsteht 4-Amino-2.5-di-p-toluidino-toluol (G.). Liefert beim Kochen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin in absol. Alkohol 5-Amino-3.6-di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (S. 151) (Bö.).

[Formel: CH_3; $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$; NH_2]

5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1)-[4-amino-anil]-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-[4-amino-anil]-(4) $C_{13}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. Aminomethylindamin $C_{13}H_{14}N_4$, Bd. XIII, S. 129.

[Formel: CH_3; $:NH$; $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:$; NH_2]

5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1)-[4-dimethylamino-anil]-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-[4-dimethylamino-anil]-(4), Toluylenblaubase $C_{15}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NIETZKI, *B.* **16**, 475. — *B.* Das salzsaure Salz (Toluylenblau) entsteht beim Vermischen der 30° warmen Lösungen von 36 g salzsaurem

[Formel: CH_3; $:NH$; $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:$; NH_2]

---

[1] Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) und 24 g 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) in je $^1/_2$ l Wasser (WITT, *B.* **12**, 933; D. R. P. 15272; *Frdl.* **1**, 274). Alkalien fällen aus dem salzsauren Salz die freie Base als ein braunes Harz (W., *B.* **12**, 933). — Toluylenblau wird durch Zinn und Salzsäure in Leukotoluylenblau (Bd. XIII, S. 303) übergeführt (W., *B.* **12**, 935). Kocht man wäßr. Toluylenblaulösung, so entstehen Leukotoluylenblau und salzsaures 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin (Toluylenrot, Syst. No. 3747) (W., *B.* **12**, 937; vgl. BERNTHSEN, SCHWEITZER, *B.* **19**, 2605; *A.* **236**, 338). Beim Erwärmen von Toluylenblau mit 2.4-Diamino-toluol in schwach essigsaurer Lösung entsteht ein dem Toluylenrot ähnliches Produkt („Toluylenviolett") (W., *B.* **12**, 939).

Salzsaures Salz, Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4Cl + H_2O$. Prismatische, kupferbraun glänzende Krystalle. Leicht löslich mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig; Spuren von Säuren führen die Färbung in Rotbraun über (WITT, *B.* **12**, 933).

5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1)-oxim-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Amino-4-methyl-o-chinon-imid-(1)-oxim-(2)** bezw. **5-Nitroso-2.4-diamino-toluol** $C_7H_9ON_3$ =

CH_3 / $HO\cdot N:$ ⟨ring⟩ $:NH$ / NH_2 bezw. CH_3 / $HO\cdot N:$ ⟨ring⟩ $\cdot NH_2$ / NH bezw. CH_3 / $ON\cdot$ ⟨ring⟩ $\cdot NH_2$ / NH_2

B. Bei raschem Eingießen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und 4 Mol.-Gew. Salzsäure in der Kälte (TÄUBER, WALDER, D. R. P. 123375; *C.* **1901** II, 670; vgl. T., W., *B.* **33**, 2116). — F: 195° (T., W., D. R. P. 123375). — Kuppelung mit Diazoverbindungen: CASSELLA & Co., D. R. P. 128858; *C.* **1902** I, 688. Verwendung zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe: C. & Co., D. R. P. 135637; *C.* **1902** II, 1234.

5-Anilino-2-methyl-p-chinon, 5-Anilino-toluchinon $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-anilino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 588) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, *A.* **287**, 151). — Violettrote Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 3.5- oder 5.6-Dianilino-toluchinon (S. 150).

CH_3 / ⟨ring⟩ $:O$ / $O:$ / $NH\cdot C_6H_5$

5-o-Toluidino-2-methyl-p-chinon, 5-o-Toluidino-toluchinon $C_{14}H_{13}O_2N = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)C_6H_2(CH_3)(:O)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-o-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 589) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, *A.* **287**, 192). — Dunkle Blättchen. F: 145—146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

5-m-Toluidino-2-methyl-p-chinon, 5-m-Toluidino-toluchinon $C_{14}H_{13}O_2N = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)C_6H_2(CH_3)(:O)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-m-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 589) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (J., *A.* **287**, 198). — Purpurrote Nadeln. F: 142°.

5-p-Toluidino-2-methyl-p-chinon-p-tolylimid-(1), 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) $C_{21}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 4348. — *B.* Bei 24-stdg. Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung von 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (s. u.) (B., *B.* **34**, 1276, 1282). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 181°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther (B., *B.* **34**, 1283). — Durch Einw. von Hydroxylamin entsteht 5-p-Toluidino-toluchinon-oxim-(1) (S. 149) (B., *B.* **34**, 4349). — $2C_{21}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote prismatische Krystalle. Löslich in verdünntem Alkohol (B., *B.* **34**, 1283).

CH_3 / ⟨ring⟩ $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $O:$ / $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

5-p-Toluidino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid, 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation des p-Toluidins mit Chromsäuregemisch in möglichst konzentrierter Lösung (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1279; vgl. PERKIN, *Soc.* **37**, 552). — Vierseitige Prismen. F: 183°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz über Grün und Blau in Violettrot übergeht (B.). — Beim Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung entsteht 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (s. o.) (B.).

CH_3 / ⟨ring⟩ $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$ / $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

5-p-Toluidino-2-methyl-p-chinon-oxim-(1), 5-p-Toluidino-toluchinon-oxim-(1) bezw. 4-Nitroso-6-p-toluidino-3-methyl-phenol, 5-Nitroso-2-oxy-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (S. 148) (Börnstein, *B.* **34**, 4349). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 190°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wäßrige Alkalien lösen in der Hitze mit roter Farbe ohne Zersetzung. In konz. Salzsäure mit blauvioletter Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei Wasserzusatz violett wird.

I. CH_3; O: ; :N·OH; $NH·C_6H_4·CH_3$ II. CH_3; HO· ; ·NO; $NH·C_6H_4·CH_3$

3-Halogen-5-amino-2-methyl-p-chinon, 3-Halogen-5-amino-toluchinon[1]) $C_7H_6O_2NHlg$, s. nebenstehende Formel. Vgl. die Verbindungen $C_7H_6O_2NCl$ und $C_7H_6O_2NBr$, Bd. XIII, S. 794.

CH_3; Hlg· ; :O; O: ; NH_2

6-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(4), 6-Amino-toluchinon-imid-(4)[1]) bezw. **5-Amino-3-methyl-o-chinon-imid-(1)** $C_7H_8ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. Piccard, *B.* **42**, 4333, 4338. — Nur in Form von Salzen bekannt.

I. CH_3; :O; HN: ; ·NH_2 II. CH_3; :O; H_2N· ; :NH

Hellrotes Hydrochlorid, vielleicht parachinoid, $C_7H_8ON_2+HCl$. *B.* Man löst 2,1 g salzsaures 3.5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol in 6 ccm Wasser, fügt 30 ccm einer gesättigten Natriumchloridlösung zu, kühlt auf —15° ab, fügt dann 6 ccm Eisenchloridlösung (4-n-Oxydationslösung) zu und kühlt weiter (Pi.). — Hellrote Prismen ohne Metallglanz. Geht beim Trocknen, auch bei —15°, in das dunkelrote Hydrochlorid über.

Dunkelrotes Hydrochlorid, vielleicht orthochinoid, $C_7H_8ON_2+HCl$. *B.* Aus salzsaurem 3.5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol und Eisenchlorid in Gegenwart von Natriumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Pi.). Aus dem hellroten Hydrochlorid beim Trocknen (Pi.). — Dunkelrote Platten mit grünem Metallglanz, in der Durchsicht violettrot. Einige Wochen haltbar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hellrotes Nitrat, vielleicht parachinoid, $C_7H_8ON_2+HNO_3$. *B.* Aus salzsaurem 3.5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol, gesättigter Salpeterlösung und Eisenchloridlösung bei —15° (Pi.). — Hellrot. Einige Tage haltbar.

Dunkelrotes Nitrat, vielleicht orthochinoid, $C_7H_8ON_2+HNO_3$. *B.* Aus salzsaurem 3.5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol, konz. Eisenchloridlösung und Natriumnitrat ohne Kühlung (Kehrmann, Prager, *B.* **39**, 3439). — Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das feste Salz ist noch bei 100° beständig, die Lösungen zersetzen sich in der Wärme.

Dichromat $2C_7H_8ON_2+H_2Cr_2O_7$. Krystallinisch, braunrot (K., Pr.).

Pikrat $C_7H_8ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Metallisch glänzende, braunrote Blätter; schwer löslich in Wasser (K., Pr.).

6(?)-Anilino-2-methyl-p-chinon, 6(?)-Anilino-toluchinon $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einw. von Anilin auf eine alkoh. Lösung von Toluchinon, neben 3.6-Dianilino-toluchinon (S. 150) (v. Hagen, Zincke, *B.* **16**, 1559). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. Ohne basische Eigenschaften. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

CH_3; :O; O: ; ·$NH·C_6H_5$

6(?)-[2-Nitro-anilino]-2-methyl-p-chinon, 6(?)-[2-Nitro-anilino]-toluchinon $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. Formel I. *B.* Aus Toluchinon, gelöst in Eisessig, und o-Nitranilin (Bd. XII, S. 687) (Leicester, *B.* **23**, 2796). — Rote Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3595).

I. CH_3; :O; O: ; ·$NH·C_6H_4·NO_2$ II. O; CH_3· ; N; N; O

6(?)-Anilino-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6(?)-Anilino-toluchinon-anil-(4) $C_{19}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 10 g 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) (S. 150) mit 50 ccm konz. Zinnchlorürlösung und 50 ccm Eisessig

CH_3; :O; $C_6H_5·N$: ; ·$NH·C_6H_5$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

und Behandlung der entstandenen Verbindung in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Luft (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 259). — Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 151°.

6(?)-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-2-methyl-p-chinon, 6(?)-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-toluchinon $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in Eisessig-Alkohol (LEICESTER, *B.* **23**, 2796). — Braune Blättchen. Schwer löslich.

CH_3; O:; :O; $\cdot NH \cdot$; NO_2; $\cdot CH_3$

3.6-Bis-methylamino-2-methyl-p-chinon, 3.6-Bis-methylamino-toluchinon[1]) $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und konz. Methylaminlösung (FICHTER, *A.* **361**, 400). — Braunes Krystallpulver (aus Benzol). F: 235°. — Gibt bei der Hydrolyse 3.6-Dioxy-toluchinon (Bd. VIII, S. 392).

CH_3; $CH_3\cdot NH\cdot$; :O; O:; $\cdot NH\cdot CH_3$

3.6-Dianilino-2-methyl-p-chinon, 3.6-Dianilino-toluchinon $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon mit Anilin in Alkohol, neben wenig 6(?)-Anilino-toluchinon (S. 149) (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1558, 1559). — Bräunlichgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 232—233°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Eisessig. Löst sich unzersetzt mit blutroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in Anilin und ein Anilino-oxy-toluchinon (S. 252).

CH_3; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; :O; O:; $\cdot NH\cdot C_6H_5$

3.6-Dianilino-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4)[1]) $C_{25}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung; wird von dem gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden 3.6-Dianilino-toluchinon (s. o.) durch Lösen in möglichst wenig alkoh. Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak getrennt (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1560). Entsteht auch beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Toluchinon-oxim-(4) (4-Nitroso-o-kresol) (Bd. VII, S. 647) in ein Gemisch aus 4 Tln. Anilin und 2 Tln. salzsaurem Anilin bei höchstens 90° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 678). — Dunkelbraune Blätter mit bläulichem Schimmer. F: 167° (v. HA., Z.), 172—173° (O. F., HE., *B.* **21**, 679). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißer Essigsäure (v. HA., Z.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Zinnchlorürlösung und Eisessig 6(?)-Anilino-toluchinon-anil-(4) (S. 149) (O. F., HE., *A.* **256**, 259). Liefert beim Behandeln mit 30—40%iger alkoh. Schwefelsäure ein Anilino-oxy-toluchinon-anil (Syst. No. 1878) und ein Anilino-äthoxy-toluchinon-anil (Syst. No. 1878) (v. HA., Z.). — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist sehr schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisieren (v. HA., Z.). — $2C_{25}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkle, stark metallglänzende Prismen (v. HA., Z.).

CH_3; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; :O; $C_6H_5\cdot N$:; $\cdot NH\cdot C_6H_5$

3.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon, 3.6-Di-p-toluidino-toluchinon $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Toluchinon mit p-Toluidin in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 259). — Messingfarbene Nadeln. F: 241°.

CH_3; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$; :O; O:; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon-p-tolylimid-(4), 3.6-Di-p-toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(4) $C_{28}H_{27}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Toluchinon-oxim-(4) (4-Nitroso-o-kresol) (Bd. VII, S. 647) in ein Gemisch aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei höchstens 90° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 679). — Bordeauxrote Blättchen. F: 191°.

CH_3; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$; :O; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N$:; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3.5- oder 5.6-Dianilino-2-methyl-p-chinon, 3.5- oder 5.6-Dianilino-toluchinon[1]) $C_{19}H_{16}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Tl. 5-Anilino-toluchinon (S. 148) mit 1 Tl. Anilin und Alkohol (JACOBSON, *A.* **287**, 152). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig und Anilin.

I. CH_3; $C_6H_5\cdot NH\cdot$; :O; O:; $NH\cdot C_6H_5$

II. CH_3; :O; O:; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $NH\cdot C_6H_5$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon, 3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H(CH_3)(:O)_2$. *B.* Beim Kochen von 2 g Azotolin (s. den folgenden Artikel) mit 400 g Methylalkohol und 60 g konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 251). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid, 3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid, Azotolin $C_{35}H_{34}N_4$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 252. — *B.* Beim Erwärmen von 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 90°

I. CH_3 ; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$ [Ring] $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

II. CH_3 ; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$ [Ring] $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

bis 100° (NOELTING, WITT, *B.* **17**, 82). — Granatrote Nadeln (aus Anilin). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung; ganz unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (N., W.). — Wird durch Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in p-Toluidin und 3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon gespalten (O. F., H., *A.* **262**, 251).

5-Amino-3.6-di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid, 5-Amino-3.6-di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid[1] $C_{35}H_{35}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (S. 147) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin in absol. Alkohol (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1280). — Orangerote Blättchen. F: 250—251°. — $C_{35}H_{35}N_5 + HCl$. Messinggelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 282°.

CH_3 ; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:$ [Ring] $:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; NH_2

3. *Aminoderivate des 4-Methyl-o-chinons* $C_7H_6O_2 = O:C_6H_3(CH_3):O$ (Bd. VII, S. 655).

5-Methylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2) $C_8H_{10}O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 5-Oxy-2-methyl-p-chinon-methylimid-(1)-oxim-(4) (Formel II), Bd. VIII, S. 263.

I. CH_3 ; $HO\cdot N:$ [Ring] $\cdot NH\cdot CH_3$; O   II. CH_3 ; $HO\cdot N:$ [Ring] $:N\cdot CH_3$; OH

5-Dimethylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2) bezw. 6-Nitroso-3-dimethylamino-p-kresol[2] $C_9H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit auf das Natriumsalz des 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-benzols (3-Dimethylamino-p-kresols, Bd. XIII, S. 599) in Alkohol (LEONHARDT & Co., D. R. P. 78924; *Frdl.* **3**, 61). Man vereinigt äquimolekulare Mengen von Natriumnitrit und salzsaurem 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-benzol in wäßr. Lösung bei 0° (L. & Co.; MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *C.* **1902** II, 378). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 105° (L. & Co., D. R. P. 78924), 102° (M., KL., KA.). Schwer löslich in Wasser und Äther, sonst leicht löslich (M., KL., KA.). Färbt Eisenbeizen grün (L. & Co., D. R. P. 78924). — Verwendung zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Kondensation mit α-Naphthylamin und dessen Alkylderivaten: L. & Co., D. R. P. 75753, 84667; *Frdl.* **4**, 478, 480, durch Kondensation mit aromatischen Diaminen: L. & Co., D. R. P. 74918; *Frdl.* **3**, 390, durch Kondensation mit Aminokresolen: L. & Co., D. R. P. 82921; *Frdl.* **4**, 474. — $NaC_9H_{11}O_2N_2$ (M., KL., KA.). Schwarzbraune Blätter (L. & Co., D. R. P. 78924). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., KL., KA.). — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 170° (M., KL., KA.).

I. CH_3 ; $HO\cdot N:$ [Ring] $\cdot N(CH_3)_2$; O   II. CH_3 ; $ON\cdot$ [Ring] $\cdot N(CH_3)_2$; OH

5-Äthylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2) $C_9H_{12}O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 5-Oxy-2-methyl-p-chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4) (Formel II), Bd. VIII, S. 264.

I. CH_3 ; $HO\cdot N:$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_2H_5$; O   II. CH_3 ; $HO\cdot N:$ [Ring] $:N\cdot C_2H_5$; OH

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

5-Diäthylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2) bezw. **6-Nitroso-3-diäthylamino-p-kresol**[1]) $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus salzsaurem 2-Diäthylamino-4-oxy-1-methyl-benzol (3-Diäthyl-amino-p-kresol, Bd. XIII, S. 600) und Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 83432; *Frdl.* **4**, 110). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77° (L. & Co., D. R. P. 83432). — Verwendung zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Kondensation mit α-Naphthylamin und dessen Alkylderivaten: L. & Co., D. R. P. 81371; *Frdl.* **4**, 479, durch Kondensation mit aromatischen Diaminen: L. & Co., D. R. P. 75243; *Frdl.* **3**, 392.

I. $HO\cdot N:C_6H_2(CH_3)(N(C_2H_5)_2):O$ II. $ON\cdot C_6H_2(CH_3)(N(C_2H_5)_2)\cdot OH$

3. Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-p-chinons $C_8H_8O_2 = O:C_6H_2(CH_3)_2:O$ (Bd. VII, S. 658).

3.6-Bis-methylamino-2.5-dimethyl-p-chinon, eso-Bis-methylamino-p-xylochinon $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylochinon und Methylamin in Alkohol (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2388). — Graubraunes, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisierbares Krystallpulver. F: 227°. — Geht beim Kochen mit 33%iger Schwefelsäure in eso-Dioxy-p-xylochinon (Bd. VIII, S. 397) über.

3.6-Dianilino-2.5-dimethyl-p-chinon, eso-Dianilino-p-xylochinon $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6(CH_3)_2(:O)_2$. *B.* Aus p-Xylochinon und Anilin in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (PFLUG, Dissertation [Erlangen 1891], S. 27; *A.* **255**, 170). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 264°.

4. Aminoderivate des Isopropyl-p-chinons $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H_3[CH(CH_3)_2]:O$ (Bd. VII, S. 660).

3.6-Dichlor-5-p-toluidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{16}H_{15}O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6 g 3.6-Dichlor-thymochinon (Bd. VII, S. 666) und 9 g p-Toluidin in Alkohol (BOETERS, *B.* **35**, 1505). — Dunkelviolette Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 187°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Lösung in konz. Schwefelsäure blau. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol 3.6-Dichlor-5-oxy-2-isopropyl-p-chinon (Bd. VIII, S. 283).

3.6-Dibrom-5-anilino-2-isopropyl-p-chinon $C_{15}H_{13}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen von 3.6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) mit Anilin in Alkohol (HOFFMANN, *B.* **34**, 1559). — Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

3.6-Dibrom-5-m-toluidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.6-Dibrom-thymochinon und m-Toluidin in Alkohol (BOETERS, *B.* **35**, 1503). — Violette Blättchen (aus Methylalkohol). F: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Aceton. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefblau.

3.6-Dibrom-5-p-toluidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-thymochinon und p-Toluidin durch Kochen in Alkohol (HOFFMANN, *B.* **34**, 1559). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

3.6-Dibrom-5-p-anisidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{16}H_{15}O_3NBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen von 4 g 3.6-Dibrom-thymochinon und 3 g p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in 80 ccm Methylalkohol (BOETERS, *B.* **35**, 1503). — Dunkelblaue bis violette Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

6-Brom-3.5-di-o-toluidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{23}H_{23}O_2N_2Br = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6Br[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* In geringer Menge durch Kochen von 3.6-Dibrom-thymochinon mit o-Toluidin in Alkohol (B., *B.* **35**, 1506). — Dunkelviolette Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

6-Brom-3.5-di-p-xylidino-2-isopropyl-p-chinon $C_{25}H_{27}O_2N_2Br$, Formel I. *B.* Man kocht 6 g 3.6-Dibrom-thymochinon mit 6 g p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) und 15 ccm Methylalkohol 25 Minuten am Rückflußkühler (BOETERS, *B.* **35**, 1507). — Rotbraune,

I. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot$ [Ring mit $CH(CH_3)_2$, $:O$, $O:$, $\cdot Br$, $NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$]

II. $(CH_3)_2CH\cdot$, $Br\cdot$ [Phenazinderivat mit $C_6H_3(CH_3)_2$, O, N, $\cdot Br$, $\cdot CH(CH_3)_2$]

kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin. Lösung in konz. Schwefelsäure braunviolett. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure oder mit Bromwasserstoffsäure und Alkohol das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3632), mit Salzsäure und Alkohol die analoge Chlorverbindung.

5. Aminoderivate des 2-Methyl-5-isopropyl-p-chinons $C_{10}H_{12}O_2 = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:O$ (Bd. VII, S. 662).

3-Amino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon-imid-(1), 3-Amino-thymochinon-imid-(1) [1]) $C_{10}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salpetersaure Salz entsteht durch Einw. von Eisenchlorid auf salzsaures 2.6-Diamino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (2.4-Diamino-thymol, Bd. XIII, S. 659) in Wasser in Gegenwart von Natriumnitrat; die freie Base wird durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des salpetersauren Salzes erhalten (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **39**, 3440). — Schwarzrotes Öl. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HNO_3$. Schwarzviolette Nadeln. In Wasser und Alkohol zerfließlich. — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Violettbraune Nadeln.

[Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $:NH$; $O:$; $CH(CH_3)_2$]

3-Methylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3-Methylamino-thymochinon $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3\cdot NH)C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Entsteht neben 3.6-Bis-methylamino-thymochinon (s. u.) beim Behandeln einer kalten, nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin; die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdampf destilliert (ZINCKE, *B.* **14**, 94, 97). — Dunkelviolette Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Petroläther). F: 74°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in fast allen übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. — Wird in alkoh. Lösung von Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht in Methylamin und 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284) gespalten.

3-Dimethylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3-Dimethylamino-thymochinon $C_{12}H_{17}O_2N = [(CH_3)_2N]C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Man vermischt eine alkoh. Thymochinonlösung mit Dimethylamin, fällt nach einiger Zeit mit Wasser und destilliert das ausgefällte Öl mit Wasserdampf; das übergegangene Öl löst man in Äther und verdunstet die entwässerte Lösung (H. SCHULZ, *B.* **16**, 900). — Dickes, intensiv gefärbtes Öl. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Säuren mit brauner Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Dimethylamin und 3-Oxy-thymochinon.

3.6-Diamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3.6-Diamino-thymochinon [1]) $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von 1 g 6-Anilino-3-oxy-thymochinon (S. 256) mit 20 ccm des konzentriertesten alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbad (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 115). — Dunkelblaue Krystalle. Krystallisiert aus Eisessig mit $^1/_2$ Mol. Eisessig in schwarzen Blättchen. Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Löst sich sehr leicht in verd. Salzsäure.

[Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $:O$; $O:$; $\cdot NH_2$; $CH(CH_3)_2$]

3.6-Bis-methylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3.6-Bis-methylamino-thymochinon $C_{12}H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH)_2C_6(CH_3)[CH(CH_3)_2](:O)_2$. *B.* Entsteht neben 3-Methylamino-thymochinon beim Versetzen einer kalten konzentrierten alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin; scheidet sich zum größten Teile beim Stehen der

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Thymochinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt (ZINCKE, *B.* 14, 94). Entsteht auch bei der Einw. von Methylamin auf 3.6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) (Z.) in methylalkoholischer Lösung (BOETERS, *B.* 35, 1507). — Rötlichviolette Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 203° (Z.; B.). Sublimiert von etwa 170° ab, z. T. unter Zersetzung (B.). Nicht flüchtig (Z.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (Z.). Unlöslich in Natronlauge (Z.). Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (B.). — Gibt mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat (Z.). Wird, in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure oder mit Ätzkali gekocht, leicht in Methylamin und 3.6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399) zerlegt (Z.).

3.6-Bis-äthylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3.6-Bis-äthylamino-thymochinon $C_{14}H_{22}O_2N_2 = (C_2H_5\cdot NH)_2C_6(CH_3)[CH(CH_3)_2](:O)_2$. Violettrote Nadeln. F: 116°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (FICHTER, *A.* 361, 397 Anm.).

6. Aminoderivat des 1-Methyl-4-äthyliden-2-äthylon-cyclohexen-(6)-ons-(5) $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH:C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\ CO\text{———————}CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

1-Methyl-4-[α-amino-äthyliden]-2-äthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C(NH_2):C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\ CO\text{———————}CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 863.

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aminoderivat des 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinons-(1.4) $C_{10}H_{10}O_2$ (Bd. VII, S. 687).

2-Anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 663) durch Oxydation mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (JACOBSON, TURNBULL, *B.* 31, 903). — Braunrote, metallischglänzende Flitter (aus Alkohol). F: 164°. Sublimiert unter Bildung eines violetten Dampfes. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin; die Lösungen sind tiefrot gefärbt. Die anfangs blaue Lösung in Natronlauge entfärbt sich bald unter Abscheidung eines roten Niederschlages. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, bei stärkerem Erhitzen rot.

2. Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_{11}H_{12}O_2$.

1-Methyl-4-[α-amino-äthyliden]-2-äthylon-cyclohexadien-(2.6)-on-(5) $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C(NH_2):C<\begin{matrix}CH:C(CO\cdot CH_3)\\ CO\text{————}CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$ oder **5-Amino-1-methyl-2.4-diacetyl-benzol** $C_{11}H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_2(NH_2)(CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (Formelbild: Benzolring mit $CO\cdot CH_3$, CH_3, H_2N). Vgl. die Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N$, Bd. VIII, S. 294.

3. Aminoderivate des ms-Benzyl-acetylacetons $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 689).

ms-[α-Anilino-benzyl]-acetylaceton $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 113°. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton (Bd. VII, S. 706) und Anilin (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* 85, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Zersetzt sich beim Erhitzen in Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Acetylaceton.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 109°. *B.* Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 777) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat (SCHIFF, *B.* 31, 1393). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 109°. Gibt tief dunkelrote Eisenchloridreaktion.

c) Präparat vom Schmelzpunkt 103°. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Acetylaceton und Benzalanilin (SCHIFF, *B.* 31, 1393). — F: 103°. Ätherisches $FeCl_3$ färbt die Benzollösung intensiv rot.

d) Präparat vom Schmelzpunkt 83—84°. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton und Benzalanilin (SCHIFF, *B.* **31**, 1392). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 83—84°. Ätherisches $FeCl_3$ rötet die Benzollösung schwach.

ms - [α - (3 - Chlor - anilino) - benzyl] - acetylaceton $C_{18}H_{18}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und ms-Benzal-acetylaceton in Alkohol (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1175). — Nadeln. F: 93—94°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich in Äther.

ms - [α - (4 - Chlor - anilino) - benzyl] - acetylaceton $C_{18}H_{18}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und ms-Benzal-acetylaceton in Alkohol (R., W., *Soc.* **85**, 1175). — Prismen. F: 99°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

ms - [α - m - Toluidino - benzyl] - acetylaceton $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus m-Toluidin und ms-Benzal-acetylaceton (R., W., *Soc.* **85**, 1174). — Nadeln. F: 99—100°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich in Äther.

ms - [α - p - Toluidino - benzyl] - acetylaceton $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Toluidin und ms-Benzal-acetylaceton (R., W., *Soc.* **85**, 1174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Acetylaceton und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910).

ms-[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-acetylaceton $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Naphthylamin und ms-Benzal-acetylaceton in Alkohol (R., W., *Soc.* **85**, 1175). — Nadeln. F: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des ms - Benzal - acetylacetons*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 706).

ms-[4-Dimethylamino-benzal]-acetylaceton $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1744). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***Aminoderivat des α - Äthyliden - α - benzoyl - acetons*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot CH_3$.

α - **[α - Anilino - äthyliden] - α - benzoyl - aceton** $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Diacetylbenzoylmethan-monoanil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 212.

f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate des Naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_2$ (Bd. VII, S. 709).

3 - Acetamino - naphthochinon - (1.2) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO-CO\\CH=C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 3-Acetamino-1.2-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 803) mit schwefelsaurer $Na_2Cr_2O_7$-Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2406). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 214—216°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit dunkelblutroter Farbe. Reagiert mit NH_3 und Monoaminen leicht unter Ersatz des Wasserstoffatoms in Stellung 4.

4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_8O_3NCl = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO-CO\\CCl:C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. schwefelsaurer Chromsäurelösung auf das aus 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) und konz. Salzsäure in Eisessig entstehende Additionsprodukt (KEHRMANN,

ZIMMERLI, *B.* **31**, 2407). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung. — Wird von warmer, verdünnter Natronlauge mit blutroter Farbe gelöst. Auf Säurezusatz wird diese Lösung goldgelb und scheidet 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) ab.

4-Amino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C(NH_2):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 302.

4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1) $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:NH)\cdot CO\\C(NH_2):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-diimid, Bd. VIII, S. 303.

4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\quad C:NH\\C(NH_2):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 161.

4-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\C(NH_2)=CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-oxim-(1), Bd. VIII, S. 304.

4-Anilino-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C(NH\cdot C_6H_5):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 223.

4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C(NH\cdot C_6H_4Br):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), Bd. XII, S. 642.

4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-C:N\cdot C_6H_5\\C(NH\cdot C_6H_5):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 163.

4-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-chlor-anil]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-C:N\cdot C_6H_4Cl\\C(NH\cdot C_6H_4Cl):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-chlor-anil]-(4), (S. 164).

4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-brom-anil]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2Br_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-C:N\cdot C_6H_4Br\\C(NH\cdot C_6H_4Br):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), S. 165.

4-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-nitro-anil]-(2) $C_{22}H_{14}O_5N_4 = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4), S. 165.

4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-dianil $C_{28}H_{21}N_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot C_6H_5\\C(NH\cdot C_6H_5):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil, S. 165.

4-Äthylanilino-naphthochinon-(1.2) $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C[N(C_2H_5)\cdot C_6H_5]:CH\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit Äthylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* **15**, 691). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak, aber nicht durch Wasser gefällt. — Zerfällt leicht beim Kochen mit verd. Salzsäure in Oxynaphthochinon (Bd. VIII, S. 300) und Äthylanilin.

4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 790.

4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{array}{l}CO-CO\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 917.

4 - p - Toluidino - naphthochinon - (1.2) - [p - tolylimid] - (2) $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), S. 166.

4 - p - Toluidino - naphthochinon - (1.2) - bis - p - tolylimid $C_{31}H_{27}N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 166.

4 - [2.4.5 - Trimethyl - anilino] - naphthochinon - (1.2) - [2.4.5 - trimethyl - anil] - 2) $C_{28}H_{28}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} C:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3\\ C[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]:CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(4), S. 166.

4 - α - Naphthylamino - naphthochinon - (1.2) - [α - naphthylimid] - (2) $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} C:N\cdot C_{10}H_7\\ C(NH\cdot C_{10}H_7):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[α-naphthylimid]-(4), S. 166.

4 - β - Naphthylamino - naphthochinon - (1.2) - [β - naphthylimid] - (2) $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} C:N\cdot C_{10}H_7\\ C(NH\cdot C_{10}H_7):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-β-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[β-naphthylimid]-(4) S. 166.

4 - [5 - Oxy - naphthyl - (1) - amino] - naphthochinon - (1.2) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2 Oxy-naphthochinon-(1.4)-[5-oxy-naphthyl-(1)-imid]-(4), Bd. XIII, S. 671.

4 - [7 - Oxy - naphthyl - (2) - amino] - naphthochinon - (1.2) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[7-oxy-naphthyl-(2)-imid]-(4), Bd. XIII, S. 685.

4 - [4 - Acetyl - anilino] - naphthochinon - (1.2) $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-acetyl-anil]-(4), S. 48.

4 - Acetamino - naphthochinon - (1.2) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4), Bd. VIII, S. 303.

4 - Acetamino - naphthochinon - (1.2) - oxim-(2) bezw. **2 - Nitroso - 4 - acetamino-naphthol-(1)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Man versetzt eine Lösung von 4-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 669) in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und säuert unter Kühlung mit verd. Salzsäure an (Witt, Dedichen, *B.* **29**, 2953). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe.

I. O; :N·OH; $NH\cdot CO\cdot CH_3$ II. OH; ·NO; $NH\cdot CO\cdot CH_3$

3-Chlor-4-amino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_6O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{——} CO\\ C(NH_2):CCl\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 305.

3-Chlor-4-methylamino-naphthochinon-(1.2) $C_{11}H_8O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot CH_3):CCl\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4), Bd. VIII, S. 305.

3 - Chlor - 4 - anilino - naphthochinon - (1.2) $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{———} CO\\ C(NH\cdot C_6H_5):CCl\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 225.

3 - Brom - 4 - amino - naphthochinon - (1.2) $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4<\begin{matrix}CO \text{——} CO\\ C(NH_2):CBr\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 307.

3-Brom-4-anilino-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & CO \\ C(NH\cdot C_6H_5) & : & CBr\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 225.

3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & CO \\ C(NH\cdot C_6H_5) & : & C\cdot NO_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 225.

3-Nitro-4-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_9O_4N_2Br = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & CO \\ C(NH\cdot C_6H_4Br) & : & C\cdot NO_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), Bd. XII, S. 642.

3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{22}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & C:N\cdot C_6H_5 \\ C(NH\cdot C_6H_5) & : & C\cdot NO_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 171.

3-Nitro-4-o-toluidino-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & CO \\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) & : & C\cdot NO_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4), Bd. XII, 791.

3-Nitro-4-p-toluidino-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO & — & CO \\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) & : & C\cdot NO_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 918.

5-Dimethylamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-5-dimethylamino-naphthol-(1)** $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Behandlung von 5-Dimethylamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung unter Kühlung (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 980). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit α-Naphthylamin und Eisessig einen violetten Farbstoff, mit 3-Dimethylamino-phenol einen grünlichblauen Farbstoff.

I. O, :N·OH, $(CH_3)_2N$ II. OH, ·NO, $(CH_3)_2N$

5-Acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 1-Amino-5-acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 687) in verdünnter, wäßriger Lösung mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (KEHRMANN, DENK, *B.* 33, 3298). — Ziegelrote Nädelchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 150—160° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangeroter Farbe; rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert mit o-Phenylendiamin hellgelbe Nädelchen eines Azins, mit salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 16) ein Gemisch der Verbindungen I und II (Syst. No. 3722).

(Formel: O, :O, NH·CO·CH_3)

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, N, N, Cl C_6H_5 II. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, Cl C_6H_5, N, N

5-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-5-acetamino-naphthol-(2)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von 5-Acetamino-naphthol-(2)-natrium und $1^1/_4$ der theoretischen Menge Natriumnitrit in Wasser, Lösen des ausfallenden Produkts durch Zutropfen von Natronlauge, erneutes Ansäuern und längeres Stehenlassen der Mischung (KEHRMANN, DENK, *B.* 33,

I. N·OH, :O, NH·CO·CH_3 II. NO, ·OH, NH·CO·CH_3 III. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, N, N

3297). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Gibt beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig das Acetamino-naphthophenazin, Formel III auf S. 158 (Syst. No. 3722) (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4268). — Das Natriumsalz ist hellgrün gefärbt (K., D.).

6-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1 oder 2) bezw. **1 oder 2-Nitroso-6-amino-naphthol-(2 oder 1)** $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I oder II bezw. III oder IV. *B.* Durch Kochen von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-monoxim (s. u.) mit verd. Natronlauge (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2417). — Fällt aus der alkal. Lösung in roten Nädelchen aus, die sich binnen kurzer Zeit in gelbe Krystalle umwandeln. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol), die sich bei 190° zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Bildet mit verd. Mineralsäuren hellgelbe Salze, die von viel Wasser zerlegt werden.

6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(:O)_2$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAVINSON, *B.* **32**, 929. — *B.* Durch Oxydation von 1.6-Bis-acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 687) mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig (K., MATIS, *B.* **31**, 2414). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 180°; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutziggrüner, nach dem Verdünnen mit Wasser hellgrüner Farbe (K., M.). — Kondensiert sich mit salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin zu dem Acetamino-naphthophenazin-chlorphenylat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3722) (K., R.).

6-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1 oder 2) bezw. **1 oder 2-Nitroso-6-acetamino-naphthol-(2 oder 1)** $C_{12}H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(:O):N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NO$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (s. o.) mit $1^1/_2$—2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (K., M., *B.* **31**, 2416). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in konz. Natronlauge.

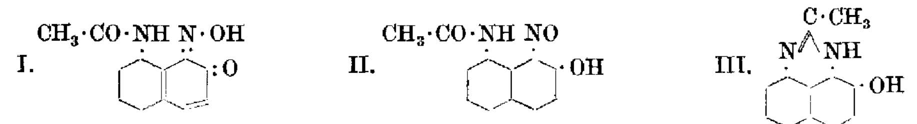
7-Acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation des 1-Amino-7-acetamino-naphthols-(2) (Bd. XIII, S. 687) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, WOLFF, *B.* **33**, 1540). — Fast schwarze, lange Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 224° (Zers.); schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig mit blutroter Farbe; Lösung in konz. Schwefelsäure grün, auf Wasserzusatz gelbbraun (K., W., *B.* **33**, 1540). — Gibt mit salzsaurem o-Phenylendiamin das Acetamino-naphthophenazin der Formel I (Syst. No. 3722) (K., W., *B.* **33**, 1541), mit salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin ein Gemisch des Chlorphenylats der Formel II mit wenig Chlorphenylat der Formel III (Syst. No. 3722) (K., W., *B.* **33**, 1543).

7-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-7-acetamino-naphthol-(2)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 7-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) (KEHRMANN, WOLFF, *B.* **33**, 1538). — Gelbrote Blätter (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 220°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigsäure. Lösung in konz. Schwefelsäure orangerot, in verd. Alkali grünlich-gelb. Aus der alkal. Lösung fällen verd. Säuren eine dunkelrote, krystallinische Form, welche sich langsam beim Stehen, rasch beim Aufkochen der Flüssigkeit in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt.

8-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-8-amino-naphthol-(1)** $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Entsteht, wenn 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 672) in konzentrierter, stark salzsaurer alkoholischer Lösung bei —8° mit salpetriger Säure reagiert (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3337). — $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl$. Grüne Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Zersetzt sich noch nicht bei 250°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Benzol und Petroläther. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht salzsaures 2.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674).

I. H_2N O :N·OH II. H_2N OH ·NO

8-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-8-acetamino-naphthol-(2)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Man versetzt 8-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 686) in verdünnt-alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und säuert mit



verd. Schwefelsäure an (KEHRMANN, ENGELKE, *B.* **42**, 351). — Goldgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 133—134° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure das Oxymethylperimidin der Formel III (Syst. No. 3512).

8-Acetamino-naphthochinon-(1.2?)-oxim-(2?) bezw. **2(?)-Nitroso-8-acetamino-naphthol-(1)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln des 8-Acetamino-naphthols-(1) (Bd. XIII, S. 672) mit salpetriger Säure (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3332). — Braunrote Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 175—180°.

I. $CH_3 \cdot CO \cdot NH$ O :N·OH(?) II. $CH_3 \cdot CO \cdot NH$ OH ·NO(?)

3.4-Dianilino-naphthochinon-(1.2)-dianil (?) $C_{34}H_{26}N_4$(?) = $C_6H_4<\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C:N \cdot C_6H_5 \\ C(NH \cdot C_6H_5):C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) ist desmotrop mit 2.3-Dianilino-naphthochinon-(1.4)-dianil(?), S. 172.

3.4-Bis-α-naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[α-naphthylimid]-(2) (?) $C_{40}H_{27}ON_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix} CO \text{———} C:N \cdot C_{10}H_7 \\ C(NH \cdot C_{10}H_7):C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$ (?) ist desmotrop mit 2.3-Bis-α-naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono-α-naphthylimid (?), S. 172.

4-Amino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix} CO \text{——} CO \\ C(NH_2):C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 260.

4-Methylamino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $C_{10}H_4(:O)_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4), S. 261.

4-Anilino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ = $C_{10}H_4(:O)_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 261.

4.5-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_9ON_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 172.

O :NH H_2N NH_2

4-Anilino-6-acetamino-naphthochinon (1.2) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 6-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 261.

O :O $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$ $NH \cdot C_6H_5$

4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_8O_2N_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 262.

4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_9ON_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 173.

4-Anilino-7-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{18}H_{14}O_3N_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 7-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 262.

4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_8O_2N_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 262.

4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_9ON_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 173.

4.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{14}H_{12}O_4N_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4), S. 263.

2. *Aminoderivate des Naphthochinons-(1.4)* $C_{10}H_6O_2$ (Bd. VII, S. 724).

Monoaminoderivate des Naphthochinons-(1.4).

2-Amino-naphthochinon-(1.4) und seine Derivate.

2-Amino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\ CO\cdot CH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) (S. 167) mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Meerson, *B.* **21**, 2517). Beim Kochen von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit ammoniakhaltigem Wasser; man entfernt gleichzeitig gebildetes 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) durch Extraktion mit kalter verdünnter Natronlauge (Kehrmann, *B.* **27**, 3338). Aus 3-Jod-2-amino-naphthochinon-(1.4) (S. 171) in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (K., Mascioni, *B.* **28**, 348). — Braune Blättchen oder granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (K.; K., Ma.), 200° (Me.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in verd. Alkalien (K.). — Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Amino-1.4-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) (K.). — $C_{10}H_7O_2N + H_2SO_4$. Rötliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (Me.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)** $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{ — }C\cdot NH_2\\ C(:NH)\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}C:NH\\ C(NH_2):CH\end{matrix}\right.$ („Diimidonaphthol"). *B.* Entsteht durch Einw. des Luftsauerstoffs auf eine mit Kalilauge übersättigte Lösung von salzsaurem 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674) (Martius, Griess, *A.* **134**, 377). — *Darst.* Man reduziert 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) mit Zinn und Salzsäure, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die abgegossene Lösung mit Eisenchlorid; das gefällte salzsaure 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) wird mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch Ammoniak zerlegt (Graebe, Ludwig, *A.* **154**, 312). — Gelbe Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (Graebe, L.). — Mit Reduktionsmitteln (Schwefelwasserstoff, Schwefel-

ammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure) entsteht 2.4-Diamino-naphthol-(1) (GRAEBE, L.). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Brom erhält man 2-[β.β.β-Tribrom-α-imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 817) und β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) (KRONFELD, *B.* **17**, 716; ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3216). Beim Kochen mit Wasser oder wasserhaltigem Alkohol entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) (MA., GRI.), beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser außerdem 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (KEHRMANN, *B.* **27**, 3338; vgl. GRAEBE, L.). Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure im Druckrohr auf 120° (GRAEBE, L.) oder Eintragen des salzsauren Salzes in siedende mäßig konzentrierte Sodalösung führt zu 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1315). Das salzsaure Salz liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Gemisch von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) (S. 167) und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (bezw. 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2), Bd. VIII, S. 303) (KE., *B.* **27**, 3346). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Anilin wird 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) gebildet (GOËS, *B.* **13**, 124). — $C_{10}H_8ON_2 + HCl$ (GRAEBE, L.). Im durchfallenden Licht dunkelrote, im auffallenden grün metallglänzende Säulen und Tafeln. Monoklin prismatisch (GROTH, *A.* **154**, 315; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 392). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in verdünnter, fast unlöslich in starker Salzsäure (GRAEBE, L.). — $C_{10}H_8ON_2 + H_2SO_4$. Rote Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (GRAEBE, L.). — $C_{10}H_8ON_2 + H_2CrO_4$. Rote Nadeln; bei 12,5° löslich in 767 Tln. Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1316). — $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (GRAEBE, L.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-3-amino-naphthol-(1)** $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot NH_2\\ CO \quad\quad CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO):C\cdot NH_2\\ C(OH):CH\end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Suspension von 2-Amino-naphthochinon-(1.4) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und säuert nach einer Stunde mit verd. Essigsäure an (KEHRMANN, HERTZ, *B.* **29**, 1418). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220—230°. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol entsteht 4-Amino-1.3-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804).

2-Methylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot CH_3\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisierten Lösung von Methylamin, verdunstet nahezu zur Trockne, gibt Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Tierkohle (PLIMPTON, *Soc.* **37**, 640). — Rote Nadeln. F: 232° (P.), 225° (ZINCKE, *B.* **12**, 1646). Leicht löslich in Alkohol (P.).

2-Dimethylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot N(CH_3)_2\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Durch Stehenlassen einer alkoh. Lösung von α-Naphthochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON, *Soc.* **37**, 642). — Rote Nadeln. F: 118°.

2-Äthylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_2H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon in Alkohol mit essigsaurem Äthylamin (PLIMPTON, *Soc.* **37**, 640). — Orangefarbene Nadeln. F: 139—140° (ZINCKE, *B.* **12**, 1646; P.). Sublimiert unzersetzt (P.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther (P.).

2-Anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Man erwärmt α-Naphthochinon mit überschüssigem Anilin in Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad und versetzt dann mit verd. Essigsäure (ZINCKE, *B.* **12**, 1645; PLIMPTON, *Soc.* **37**, 635). Aus 1.4-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 979) und Anilin in Alkohol beim Stehen an der Luft (Z., *B.* **12**, 1646). Durch kurzes Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit essigsaurem Anilin und Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1666; L., JACOBSON, *A.* **211**, 82). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223) bei längerem Kochen mit Eisessig (Z., *B.* **14**, 1494), wobei als Zwischenprodukt 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) auftritt (L.; L., J.). Neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) beim Erhitzen der O-Alkylderivate des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) (Bd. XII, S. 225) mit Essigsäure (Z., *B.* **15**, 283). Bei kurzem Kochen von 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 307) mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 348). Aus Anilin und 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 410) in Alkohol

(Z., *B.* **25**, 1178). Aus dem durch längeres Kochen von 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978) mit Anilin entstehenden, nicht näher beschriebenen 3-Anilino-naphthol-(1) beim Stehen der alkal. Lösung an der Luft (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Bei der Oxydation von 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) mit verd. Salpetersäure oder mit Eisenchlorid in Eisessig + Salzsäure (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 1015). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) bei 8—10-stdg. Kochen mit Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *B.* **25**, 2732). Aus 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) beim Erhitzen mit 80%iger Essigsäure auf 130° im Druckrohr (O. F., H.). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191° (Z., *B.* **12**, 1645; P.); sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt in roten Nädelchen (Z., *B.* **12**, 1645). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (P.). Mit carminroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, daraus durch Wasser unverändert wieder fällbar (P.). Unlöslich in kalten wäßrigen Alkalien (L.), mit purpurroter Farbe löslich in alkoh. Kalilauge (Z., *B.* **12**, 1645; P.). — Beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure in Alkohol entsteht 1.4-Dioxy-naphthalin (Z., *B.* **12**, 1646). Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge (L.; L., J.) oder mit alkoh. Schwefelsäure in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und Anilin gespalten. Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid (Z., *B.* **12**, 1645) oder Benzoesäureanhydrid (P.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol auf 200° (P.).

2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Br\\ CO\cdot \overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$.
B. Durch Einw. von 4-Brom-anilin auf α-Naphthochinon oder auf 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (BALTZER, *B.* **14**, 1902). Aus 3-Brom-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 171) mit alkoh. Kali (B.). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 266—269°. — Zerfällt durch Alkalien oder Säuren in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 4-Brom-anilin.

2-[2-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ CO\cdot \overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$.
B. Bei 4-stdg. Erhitzen von α-Naphthochinon mit 2-Nitro-anilin und wenig Eisessig auf 120° (LEICESTER, *B.* **23**, 2797). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). Orangefarben löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot N\\ CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 3601).

2-[3-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ CO\cdot \overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$.
B. Durch längeres Kochen von α-Naphthochinon mit 3-Nitro-anilin und Alkohol (BALTZER, *B.* **14**, 1904). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol.

2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ CO\cdot \overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$.
B. Aus 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) in Alkohol mit rauchender Salpetersäure oder mit salpetriger Säure (BALTZER, *B.* **14**, 1904). Aus α-Naphthochinon und 4-Nitro-anilin in Alkohol bei längerem Kochen, besser durch Erhitzen im geschlossenen Rohr (B.). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) und 4-Nitro-anilin in Eisessig (B.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert wieder fällbar. — Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium entsteht 2-[4-Amino-anilino]-naphthochinon-(1.4). Wird beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure langsam zerlegt in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 4-Nitro-anilin.

2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2)** $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\text{———}C:N\cdot C_6H_5\\ C(NH\cdot C_6H_5):\overset{|}{C}H\end{smallmatrix}$ („Naphthochinondianilid"). *B.* Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in eiskaltem Aceton und α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) in acetonhaltiger wäßriger Natronlauge (A. EULER, H. EULER, *B.* **39**, 1042). Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit ca. 3 Tln. Anilin bis nahe zum Sieden (MELDOLA, *Soc.* **45**, 156). Durch Einw. von Anilin auf das aus α-Naphthol durch Einw. von Chlor entstehende Trichloroxonaphthalindihydrid (Bd. VII, S. 387) (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1039). Beim Kochen von β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit überschüssigem Anilin in Alkohol (Z., *B.* **15**, 481). Aus Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid (Bd. VII, S. 726) mit Anilin in warmem Alkohol (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 243). Durch Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder von Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) oder von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit Anilin in Eisessig (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Durch ½-stdg. Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)

(Bd. VII, S. 715) mit Anilin in Eisessig (FUCHS, *B.* **8**, 1023; BRÖMME, *B.* **21**, 393). Aus 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 302) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., *B.* **14**, 1900 Anm. 3). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., *B.* **15**, 481). Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 410) und Anilin in Eisessig (Z., *B.* **25**, 1178). Neben 2.2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianil-(4.4') (S. 232) beim Erhitzen von Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4') (Bd. VII, S. 901) mit Anilin und wenig Alkohol (KORN, *B.* **17**, 3023). Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) durch Erhitzen mit Anilin in Eisessig oder mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 120° (BÖNIGER, *B.* **27**, 28). Aus dem Anilinsalz der Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfon-säure-(2) (Bd. XI, S. 334) beim Erhitzen mit Anilin im Druckrohr auf 130—140° (CONRAD, W. FISCHER, *A.* **273**, 113). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., *B.* **15**, 481). Neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 162) aus den O-Alkylderivaten des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) (Bd. XII, S. 225) beim Erhitzen mit Essigsäure (Z., *B.* **15**, 283), glatt beim Erhitzen mit Anilin (Z., *B.* **15**, 481). Aus salzsaurem Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim (Bd. XII, S. 210) beim Erhitzen mit Anilin in 50%iger Essigsäure (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 234). Durch Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) mit ca. 2 Mol.-Gew. Anilin auf 100—130° (GOËS, *B.* **13**, 124). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 100° (O. FI., H., *B.* **21**, 679; *A.* **256**, 234). Durch Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 4-[4-Chlor-benzolazo]-naphthols-(1) mit Anilin (O. FI., H., *B.* **21**, 681). Durch Erhitzen von 4-Benzolazo-1-amino-naphthalin (Syst. No. 2180), 4-Benzolazo-1-äthylamino-naphthalin (Syst. No. 2180) oder 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) mit Anilin und salzsaurem Anilin in 50%iger Essigsäure (O. FI., H., *A.* **256**, 234). Durch Einw. von Anilin auf Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CO\cdot CH\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2480) in Eisessig (Z., *B.* **25**, 3607).

Rote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 182° (GOËS, *B.* **13**, 124), 180—181° (FUCHS, *B.* **8**, 1024), 179—180° (ZINCKE, *B.* **15**, 482). In kleinen Mengen unzersetzt sublimierbar (BRÖMME, *B.* **21**, 393). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (G.), leichter in heißem Alkohol, ferner in Benzol und Toluol (Z., *B.* **15**, 482), Ligroin, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin (BR.). In Äther nach A. EULER, H. EULER (*B.* **39**, 1042) unlöslich, nach BR. löslich, nach G. sehr leicht löslich. Unlöslich in verdünnten, leicht löslich in konz. Säuren mit violetter Farbe (BR.). Die fuchsinrote Lösung in Eisessig wird beim Kochen orange (MELDOLA, *Soc.* **45**, 157); beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Verbindung zum größten Teil wieder aus (Z., *B.* **15**, 482). Dunkelviolett löslich in konz. Schwefelsäure; beim Erhitzen wird die Lösung braun (BR.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (BR.). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (Z., *B.* **15**, 483). — Gibt in alkoh. Lösung mit Zinkstaub eine Küpe; mit Zinkstaub und einem Gemisch von Eisessig, Schwefelsäure und Wasser entstehen Anilin und Naphthalin (O. FI., H., *B.* **21**, 680). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4) (S. 165) (BR.). Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 150° führt zur Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) und Anilin; bei 180° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (BR.). Beim Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure im Druckrohr auf 115—120° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (O. FI., H., *B.* **21**, 680). Beim Erhitzen von Anilinonaphthochinonanil mit Anilin und dessen salzsaurem Salz auf 130—160° entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 203; O. FI., H., *B.* **21**, 2621; *A.* **256**, 235).

$C_{22}H_{16}ON_2 + HCl$. Goldgrüne glänzende Krystalle oder Blättchen; sehr leicht löslich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe; wird durch Wasser zersetzt (Z., *B.* **15**, 483). — $C_{22}H_{16}ON_2 + HI$. Schwarze Nädelchen (aus Alkohol); sehr beständig (Z., *B.* **15**, 483). — Nitrat. Schwarzbraune Blättchen; löslich in Alkohol, kaum löslich in salpetersäurehaltigem Wasser (Z., *B.* **15**, 483). — $C_{22}H_{16}ON_2 + H_2SO_4$. Rotbraune metallglänzende Krystalle (aus Alkohol); wird durch Wasser langsam zersetzt (Z., *B.* **15**, 483). — $2C_{22}H_{16}ON_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle; löslich in Alkohol unter Zersetzung (Z., *B.* **15**, 483). — $2C_{22}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen; unlöslich in Alkohol (Z., *B.* **15**, 483); violettes Krystallpulver (BR.).

2-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-chlor-anil]-(4) bezw. **4-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-chlor-anil]-(2)** $C_{22}H_{14}ON_2Cl_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_4Cl\\ C(:N\cdot C_6H_4Cl)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_6H_4Cl\\ C(NH\cdot C_6H_4Cl):CH\end{matrix}$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit 4-Chlor-anilin und salzsaurem 4-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 681). Entsteht auch aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119)

und 4-Chlor-anilin (O. F., H.). — Nadeln. F: 217—218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in siedendem Benzol.

2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4) bezw. **4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-brom-anil]-(2)** $C_{22}H_{14}ON_2Br_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———————}C\cdot NH\cdot C_6H_4Br}_{C(:N\cdot C_6H_4Br)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———————}C:N\cdot C_6H_4Br}_{C(NH\cdot C_6H_4Br):CH}$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit 4-Brom-anilin und salzsaurem 4-Brom-anilin auf dem Wasserbad (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 681). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 235°. Äußerst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol.

2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4) bezw. **4-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-nitro-anil]-(2)** $C_{22}H_{14}O_5N_4$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———————}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{C(:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———————}C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{C(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2):CH}$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) durch Erhitzen mit 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung (Brömme, *B.* **21**, 394). Beim Eintragen von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) in Salpeterschwefelsäure (B.). — F: 143°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil bezw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-dianil** $C_{28}H_{21}N_3$ = $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot C_6H_5}_{C(NH\cdot C_6H_5):CH}$. *B.* Aus 1.2.4-Trianilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 304) in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd (O. Fischer, Hepp, *A.* **256**, 252; **262**, 246). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit 2 Tln. salzsaurem α-Naphthylamin und 10 Tln. Anilin auf 100° oder von salzsaurem 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) in Phenol auf 120—150° (O. Fi., H., *A.* **272**, 334, 339, 346). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 159°; krystallisiert aus Alkohol mit $^1/_2$ Mol C_2H_6O in orangeroten Prismen, die bei 142—143° schmelzen (O. F., H., *A.* **272**, 347). — Wird von Zinkstaub + Essigsäure zu 1.2.4-Trianilino-naphthalin reduziert (O. F., H., *A.* **262**, 247).

2-Äthylanilino-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5}_{CO\cdot CH}$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. Naphthochinon-(1.4) mit 3 Tln. Äthylanilin und 5 Tln. Eisessig (Elsbach, *B.* **15**, 1810). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Wasser; in Äther mit rosa, in Alkohol und Eisessig mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Unlöslich in verd. Natronlauge; wird beim Kochen mit konz. Natronlauge nur langsam zersetzt. Schwache Base. — $C_{18}H_{15}O_2N + HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Äther; wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO\cdot CH}$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit o-Toluidin in wenig Alkohol (Elsbach, *B.* **15**, 689). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO\cdot CH}$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Naphthochinon-(1.4) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Alkohol (Zincke, *B.* **12**, 1646; Plimpton, *Soc.* **37**, 638). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit p-Toluidin in Alkohol oder in Eisessig (Elsbach, *B.* **15**, 688). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) (Bd. XII, S. 917) bei 2-stdg. Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° (E.). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200° (Z.; P.), 202—203° (E.). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (E.); löslich in konz. Schwefelsäure mit Purpurfarbe (P.).

2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3}_{CO\cdot CH}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Naphthochinon-(1.4) mit 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in wenig Eisessig auf 120° (Leicester, *B.* **23**, 2797). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Mit braungelber Farbe löslich in Alkohol. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium das Azin von nebenstehender Formel (Syst. No. 3601).

[Strukturformel: O, N, N, O, CH_3]

2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bezw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2)** $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit p-Toluidin (MELDOLA, *Soc.* **45**, 159). Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) mit p-Toluidin in Eisessig (FUCHS, *B.* **8**, 1025). Durch Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder von Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit p-Toluidin in Eisessig (BRÖMME, *B.* **21**, 394). Aus 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 100—130° (GOËS, *B.* **13**, 125), besser durch Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin in Eisessig (KRONFELD, *B.* **17**, 715). — Orangefarbene Nadeln oder rhomboederförmige Krystalle mit metallisch grünem Oberflächenreflex (aus Alkohol). F: 175° (M.), 177° (F.), 178° (K.), 183° (korr.) (B.). Leicht löslich in warmem Benzol und Toluol, unlöslich in Äther (K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunstichig rotvioletter Farbe (F.). — $C_{24}H_{20}ON_2 + HCl$. Dunkles Krystallpulver mit cantharidengrünem Schimmer. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe (B.). — Pikrat $C_{24}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Blaues Krystallpulver (B.).

2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid bezw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-bis-p-tolylimid** $C_{31}H_{27}N_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Tri-p-toluidino-naphthalin (Bd. XIII, S. 305) in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 246). — Orangegelbe Blättchen. F: 147°.

2-Benzylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Benzylamin (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2102). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

2-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(4) bezw. **4-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(2)** $C_{28}H_{28}ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3\\ C[:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3\\ C[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]:CH\end{matrix}\right.$. *B.* Analog dem 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) durch Einw. von Pseudocumidin auf Naphthochinonoxim (BRÖMME, *B.* **21**, 395). — F: 181° (korr.).

2-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[α-naphthylimid]-(4) bezw. **4-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[α-naphthylimid]-(2)** $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_{10}H_7\\ C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_{10}H_7\\ C(NH\cdot C_{10}H_7):CH\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht neben 2.3-Bis-α-naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono-α-naphthylimid(?) (S. 172) bei 6—7-stdg. Kochen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) mit 1 Tl. salzsaurem α-Naphthylamin und 2 Tln. α-Naphthylamin in 50 Tln. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 352). — Dunkelbraune, metallglänzende Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 237°. Mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

2-β-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[β-naphthylimid]-(4) bezw. **4-β-Naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[β-naphthylimid]-(2)** $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_{10}H_7\\ C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_{10}H_7\\ C(NH\cdot C_{10}H_7):CH\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit β-Naphthylamin (MELDOLA, *Soc.* **45**, 160). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). F: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol und Chloroform.

2-[2-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in alkoh. Lösung (KEHRMANN, *B.* **28**, 354). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°. Unlöslich in Benzol. Löslich in Natronlauge mit grünlichgelber, beim Erhitzen blaugrüner Farbe.

2 - [4 - Nitro - 2 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 5-Nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 390) in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, GAUHE, *B.* **30**, 2135). — Violette Blättchen (aus viel Eisessig). Zersetzt sich gegen 270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht, unter teilweiser Zersetzung, in siedendem Nitrobenzol. Rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar. Rotviolett löslich in kalten Alkalien; spaltet sich beim Kochen in die Komponenten.

2 - [5 - Nitro - 2 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 4-Nitro-2-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (K., G., *B.* **30**, 2132). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 240°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Violett löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar. Dunkelbraun löslich in verd. Natronlauge, spaltet sich beim Kochen der Lösung in die Komponenten. — $NaC_{16}H_9O_5N_2$. Fast schwarze Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Sodalösung.

2 - [2 - Nitro - 4 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 3-Nitro-4-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (K., G., *B.* **30**, 2137). — Hellrote Blättchen (aus Eisessig). Wird schon durch kalte Sodalösung wieder in die Komponenten gespalten.

2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$. *B.* Aus [2.4-Bis-acetamino-naphthyl-(1)]-acetat (Bd. XIII, S. 674) durch Lösen in verd. Kalilauge, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Zusatz von $FeCl_3$ (MEERSON, *B.* **21**, 1196). Aus 2-Acetamino-1.4-diacetoxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) durch Kochen mit Natronlauge und Oxydation der entstandenen Monoacetylverbindung mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (KEHRMANN, *B.* **27**, 3344). Neben 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (Bd. VIII, S. 303) beim Behandeln von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K.). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 198° (Zers.) (M., *B.* **21**, 1196), 202° (K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol (K.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (M., *B.* **21**, 2517).

2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-2-acetamino-naphthol-(1)** $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\text{———}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ C(:N\cdot OH)\cdot CH\end{array}\right.$ bezw. $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(OH):C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ C(NO):CH\end{array}\right.$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erwärmen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (KEHRMANN, *B.* **27**, 3345). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195—200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig. — Gibt mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674).

2 - [2 - Anilino - anilino] - naphthochinon - (1.4), N - Phenyl-N'-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-o-phenylendiamin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$. Eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$, die möglicherweise diese Konstitution hat, s. bei dem Phenyl-oxy-isonaphthophenazoniumhydroxyd der nebenstehenden Formel, Syst. No. 3516.

C_6H_5 OH — N — HO· — N

2-[2-Benzamino-anilino]-naphthochinon-(1.4)(?), N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-N'-benzoyl-o-phenylendiamin (?) $C_{23}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{array}\right.$ (?). *B.* Bei ½-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit 10 g N-Benzoyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 20), 25—30 ccm 40%iger Essigsäure und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (KEHRMANN, *B.* **28**, 356). — Gelblichrote Nadeln (aus Toluol). F: 238—239°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht α-Naphteurhodol-natrium (Syst. No. 3516).

2-[4-Amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \atop CO\cdot CH}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 163) mit alkoh. Schwefelammonium (Baltzer, *B.* **14**, 1905). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 175—177°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Toluol. — Liefert bei der Spaltung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

3-Chlor-2-methylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{11}H_8O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot CH_3 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Methylamin in alkoh. Lösung (Plagemann, *B.* **15**, 485). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Alkohol. Mit weinroter Farbe löslich in etwas Alkohol enthaltender Natronlauge.

3-Chlor-2-dimethylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{10}O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot N(CH_3)_2 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Dimethylamin (Plagemann, *B.* **15**, 487). — Scharlachrote Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali in 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) und Dimethylamin.

3-Chlor-2-äthylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{10}O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_2H_5 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Äthylamin in Alkohol (Plagemann, *B.* **15**, 485). — Bräunlichrote Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (Bd, VII, S. 729) (Cleve, *B.* **21**, 893; *Öf. Sv.* **1890**, 78) oder von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) (Knapp, Schultz, *A.* **210**, 189) mit Anilin in Alkohol. Aus 3-Chlor-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 305) und Anilin (Zincke, Kegel, *B.* **21**, 1043 Anm.). — Kupferrote Nadeln. F: 202° (Kn., Sch.), 207° (Cl., *Öf. Sv.* **1890**, 78), 207—208° (Plagemann, *B.* **15**, 485). Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in warmem Benzol (Kn., Sch.) und heißem Eisessig (Pl.). Fuchsinrot löslich in konz. Schwefelsäure (Kn., Sch.), tiefviolett in Alkalien (Pl.). — Wird von Zinnchlorür zu 3-Chlor-2-anilino-1.4-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) reduziert (Kn., Sch.). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 3-Chlor-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (s. u.) (Pl.).

3-Chlor-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_9O_2NClBr = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Br \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 4-Brom-anilin in Eisessig auf 170—180° im geschlossenen Rohr (Plagemann, *B.* **15**, 486). Aus 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) und Brom in Schwefelkohlenstoff (P.). — Kirschrot. F: 262°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig; mit tief violetter Farbe löslich in Natronlauge.

3-Chlor-2-[3-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und 3-Nitro-anilin (P., *B.* **15**, 485). — Gelbrote, schwer lösliche Nadeln. F: 245°.

3-Chlor-2-[4-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \atop CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und 4-Nitro-anilin (P., *B.* **15**, 485). Aus 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) beim Erwärmen mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung (P., *B.* **15**, 485). Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-phenylnitrosamino-naphthochinon-(1.4) (S. 169) mit Eisessig (P., *B.* **16**, 895). — Ziegelrote Nadeln. F: 282°; sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig; mit tiefvioletter Farbe löslich in Alkalien (P., *B.* **15**, 485).

3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{22}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4\langle{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 370) in Alkohol oder Essigsäure mit überschüssigem Anilin (Zincke, Kegel, *B.* **21**, 1046). — Tiefrote Nadeln (aus Benzol). F: 157°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. — Zerfällt beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure leicht

in 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 168) und Anilin. — $2C_{22}H_{15}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Schwarzviolette, metallglänzende Blättchen.

3 - Chlor - 2 - o - toluidino - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und o-Toluidin in heißem Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, *B.* **15**, 487). — Kupferrote metallglänzende Krystalle. F: 152°.

3 - Chlor - 2 - [x - brom - 2 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{11}O_2NClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Durch Bromieren von 3-Chlor-2-o-toluidino-naphthochinon-(1.4) (P., *B.* **15**, 487). — Kirschrot. F: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

3 - Chlor - 2 - [x - nitro - 2 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Chlor-2-o-toluidino-naphthochinon-(1.4) (P., *B.* **15**, 487). — Ziegelrot. F: 230°. Tiefviolett löslich in Natronlauge.

3 - Chlor - 2 - p - toluidino - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und p-Toluidin in heißem Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, *B.* **15**, 487). — Metallglänzende, karmoisinrote Prismen. F: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

3 - Chlor - 2 - [x - brom - 4 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{11}O_2NClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 3-Chlor-2-p-toluidino-naphthochinon-(1.4) und Brom in Schwefelkohlenstoff (P., *B.* **15**, 487). — Kirschrote Nädelchen. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist tief violett gefärbt.

3 - Chlor - 2 - [x - nitro - 4 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3}{CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 3-Chlor-2-p-toluidino-naphthochinon-(1.4) mit Salpetersäure (D: 1,4) oder säurehaltigem Äthylnitrit in Eisessig oder mit Kaliumnitrit in heißer Essigsäure (P., *B.* **15**, 487). — Ziegelrote Nadeln. F: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, tiefviolett in Natronlauge.

3 - Chlor - 2 - phenylnitrosamino - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_9O_3N_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot N(NO)\cdot C_6H_5}{CO\cdot CCl}$. *B.* Man leitet einen langsamen Strom von salpetriger Säure in eine Suspension von 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) in Eisessig mit der Vorsicht, daß das Gemisch sich nicht zu hoch erhitzt; dann wird sofort mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepreßt, über konz. Schwefelsäure getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert (PLAGEMANN, *B.* **16**, 895). — Gelbe Nadeln oder Blätter. F: 126°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Benzol. — Liefert beim Auflösen in heißem Eisessig 3-Chlor-2-[4-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 168). Wandelt sich beim Erhitzen mit verd. Natronlauge in 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) um.

6 - Chlor - 2 - anilino - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-naphthochinon (1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin in Alkohol (CLAUS, MÜLLER, *B.* **18**, 3075). — Dunkelrotviolette Kryställchen. F: 155°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

[Formel: O, O; Cl·; ·NH·C_6H_5]

6 - Chlor - 2 - o - toluidino - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_4Cl(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und o-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* **18**, 3075). — F: 175°.

6 - Chlor - 2 - p - toluidino - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_4Cl(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und p-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* **18**, 3075). — F: 164°.

5.6- oder 7.8-Dichlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_9O_2NCl_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 5.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin (HELLSTRÖM, *B.* **21**, 3270). — Krystalle (aus Eisessig). F: 254—255°.

I. [Strukturformel: O, ·NH·C_6H_5, Cl·, Cl O] II. [Strukturformel: Cl O, Cl·, ·NH·C_6H_5, O]

Sublimiert in karmoisinroten Nadeln mit grüner Bronzefarbe. Sehr schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol.

x.x-Dichlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_9O_2NCl_2 = C_{10}H_3Cl_2(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des Trichlor-α-naphthochinons, welches man bei der Oxydation von 2.3.6-Trichlor-naphthalin (Bd. V, S. 546) mit CrO_3 in Eisessig erhält, mit Anilin (CLAUS, SCHMIDT, *B.* **19**, 3178). — Rotviolette Blättchen. F: 228°. Schwer löslich in Alkohol.

5.6.7.8 - Tetrachlor - 2 - anilino - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_7O_2NCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) mit Anilin in Alkohol (CLAUS, WENZLIK, *B.* **19**, 1169). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 240°.

[Strukturformel: Cl O, Cl·, Cl·, ·NH·C_6H_5, Cl O]

3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH_2}{CO\cdot CBr}$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit viel Wasser unter mehrmaligem Zusatz von etwas H_2SO_4, bis die Lösung nicht mehr durch NH_3 gefällt wird (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 1514). — Intensiv orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°; sublimiert unzersetzt (Z., G., *B.* **20**, 1514). — Brom erzeugt neben anderen Produkten 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid (Bd. VII, S. 868) (Z., G., *B.* **20**, 3220). Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalien in NH_3 und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) (Z., G., *B.* **20**, 1514).

3(?) - Brom - 2 - acetamino - naphthochinon - (1.4) $C_{12}H_8O_3NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}{CO\cdot CBr(?)}$. *B.* Aus 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) und Brom, gelöst in Eisessig (MEERSON, *B.* **21**, 1199). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) $C_{10}H_7ON_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}C\cdot NH_2}{C(:NH)\cdot CBr}$. *B.* Man verreibt 10 g Zinnchlorürdoppelsalz des 2.4-Diamino-naphthols-(1) (Bd. XIII, S. 674) mit Eisessig, läßt langsam 5—6 ccm Brom zufließen und zerlegt das Reaktionsprodukt mit konzentriertem Ammoniak (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 1513). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200,5°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol (Z., G., *B.* **20**, 1513). — Gibt mit Brom in kalter essigsaurer oder salzsaurer Lösung 2-[β.β.β-Tribrom-α-imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 817) und β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) (Z., G., *B.* **20**, 3218). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in NH_3 und 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4) (s. o.), beim Kochen mit verd. Natronlauge in NH_3 und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 307) (Z., G., *B.* **20**, 1514). — Salze: Z., G., *B.* **20**, 1514. $C_{10}H_7ON_2Br + HCl + 2H_2O$. Rote Nadeln. — $2C_{10}H_7ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Alkohol).

3-Brom-2-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5}{CO\cdot CBr}$. *B.* Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Anilin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* **27**, 2758). Durch Kochen von 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) mit Anilin in Alkohol (MILLER, Ж. **16**, 420; *J.* **1885**, 1670). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 194° (MI.; Z., SCHM.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe, in heißem Eisessig orangefarben; leicht löslich in Benzol und Chloroform; fuchsinrot löslich in konz. Schwefelsäure (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **57**, 399; vgl. LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2099). Die kalte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoh. Kalilauge violett (L., SCHL.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. Schwefelsäure in Anilin und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) (MI.; L., SCHL.).

3 - Brom - 2 - [4 - brom - anilino] - naphthochinon - (1.4) $C_{16}H_9O_2NBr_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Br\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 162) und 2 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (BALTZER, *B.* **14**, 1901). Durch längeres Kochen von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) mit 4-Brom-anilin in Eisessig (B.). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 238—240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in 4-Brom-anilin und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Löst sich mit blauer Farbe in alkoh. Kali und liefert beim Kochen damit 2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 163).

3 - Brom - 2 - benzylamino - naphthochinon - (1.4) $C_{17}H_{12}O_2NBr$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Benzylamin (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2102). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 109°.

3 - Brom - 2 - β - naphthylamino - naphthochinon - (1.4) $C_{20}H_{12}O_2NBr$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_{10}H_7\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-α-naphthochinon-(1.4) und β-Naphthylamin (L., SCH., *B.* **32**, 2101). — Rotbraune Nadeln. F: gegen 182° (vgl. *B.* **33**, 607).

3-Brom-2-[3-amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[3-Brom-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-m-phenylendiamin $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von 0,45 g Natrium, gelöst in 20 ccm Alkohol, zu einer gekühlten Lösung von 3 g 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und 2,1 g m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) in 25 ccm absol. Alkohol und Ansäuern nach 25 Minuten langem Stehen des Gemisches (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1052). — Kupferfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 194—195°. Löst sich in konz. Schwefelsäure rot, in Natriumalkoholat und alkoh. Kali violett.

3-Brom-2-[4-amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[3-Brom-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ CO\cdot CBr\end{matrix}$. *B.* Durch Zugeben von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) zu einer fast bis zum Sieden erhitzten Lösung von 1 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin in wenig Alkohol und 1/4-stdg. Kochen (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1052). — Tiefblaue Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 350°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natriumalkoholat blau, in konz. Schwefelsäure purpurrot.

3-Jod-2-amino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_6O_2NI$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\ CO\cdot CI\end{matrix}$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 3-Jod-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 307) mit alkoh. Ammoniak (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 348). — Dunkelrote Nadeln. F: 192—193°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (S. 161).

3-Nitro-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **3-Nitro-4-anilino-naphthochinon - (1.2) - anil - (2)** $C_{22}H_{15}O_3N_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C:N\cdot C_6H_5\\ C(NH\cdot C_6H_5):C\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 4-Chlor-3-nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 724) (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3389). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen (aus Toluol). F: 249—250°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

5-Amino-naphthochinon-(1.4) und seine Derivate.

5 - Amino - naphthochinon - (1.4) $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 675) mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3530). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 180° (Zers.). Das Sulfat wird von Wasser unter Rotfärbung zerlegt.

O

H_2N O

5-Acetamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(:O)_2$. *B.* Man kocht 5-Acetamino-1.4-diacetoxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Kalilauge, stumpft mit Essigsäure ab und oxydiert das entstandene 5-Acetamino-1.4-dioxy-naphthalin nach dem Erkalten in verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit 10%iger Natriumdichromatlösung (GRAEBE, *B.* **32**, 2879; G., OSER, *A.* **335**, 151). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 162°.

8-Chlor-5-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5.8-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin (GUARESCHI, *B.* **19**, 1156). — Granatrote Nadeln. F: 183—185°.

Cl O

$C_6H_5 \cdot HN$ O

Diaminoderivate des Naphthochinons-1.4.

2.3-Dianilino-naphthochinon-(1.4)-dianil(?) bezw. **3.4-Dianilino-naphthochinon-(1.2)-dianil(?)** $C_{34}H_{26}N_4(?) = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5\\C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix}(?)$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C:N \cdot C_6H_5\\C(NH \cdot C_6H_5):C \cdot NH \cdot C_6H_5\end{matrix}(?)$. *B.* Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 338) in Benzol (neben anderen Produkten) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 253). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 169°. — Geht durch Oxydation in Anilino-phenylrosindulin (Syst. No. 3754) über.

2.3-Bis-α-naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono-α-naphthylimid (?) bezw. **3.4-Bis-α-naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[α-naphthylimid]-(2) (?)** $C_{40}H_{27}ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot C \cdot NH \cdot C_{10}H_7\\CO \quad C \cdot NH \cdot C_{10}H_7\end{matrix}(?)$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH \cdot C_{10}H_7):C \cdot NH \cdot C_{10}H_7\\CO \quad C:N \cdot C_{10}H_7\end{matrix}(?)$. *B.* Entsteht neben 2-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[α-naphthylimid]-(4) (S. 166) bei 6—7-stdg. Kochen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) mit 1 Tl. salzsaurem α-Naphthylamin und 2 Tln. α-Naphthylamin in 50 Tln. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 354). — Braunrote Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 212°. Leichter löslich als 2-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-α-naphthylimid-(4). Mit blauer Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man macht aus salzsaurem 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) durch Zusatz der berechneten Menge Alkali oder Ammoniak die Base frei und kocht einige Minuten (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3282; vgl. K., HABERKANT, *B.* **31**, 2422). — Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich etwas oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (K., H.). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit dunkelroter Farbe; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit orangeroter Farbe unter Bildung ziemlich beständiger Salze; unlöslich in kalter Natronlauge (K., H.).

O

$\cdot NH_2$

H_2N O

2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **4.5-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)** $C_{10}H_9ON_3$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3281. — *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem 2.4.5-Triamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 676) mit Eisenchloridlösung (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1663). — *Darst.* Durch portionsweises Eintragen von 10 g in wenig Alkohol suspendiertem 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 619) in ein Gemisch von 20 g granuliertem Zinn und 100 ccm 35%iger Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Zink unter Kühlung und Oxydation mit $FeCl_3$-Lösung (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3281). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther und kaltem Benzol, mäßig in kaltem, leicht in heißem Alkohol; die Lösungen sind dunkelrot, in starker Verdünnung hellgelb (D., M.). Löslich in wäßr. Ammoniak (D., M.). — Mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4.5-Triamino-naphthol-(1) (D., M.). Beim Kochen der freien Base mit Wasser entsteht 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4) (K., St.), beim Kochen des salzsauren Salzes mit verd. Schwefelsäure, überschüssiger Sodalösung oder Natronlauge 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 261) (K., St.), beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser ein Gemisch von 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4) und 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (K., HABERKANT, *B.* **31**, 2422). — $C_{10}H_9ON_3 + HCl$. Metallgrüne Schuppen;

I. O $\cdot NH_2$ H_2N NH

II. O :NH H_2N NH_2

löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und konz. Salzsäure; die Lösungen sind dunkelrot (D., M.). — $C_{10}H_8ON_3 + H_2CrO_4$. Braunrotes Pulver, schwer löslich in siedendem Wasser mit blutroter Farbe (D., M.). — $C_{10}H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelbraune Flocken, unlöslich in Wasser (D., M.).

2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) durch Kochen von 2.7-Diamino-naphthochinin-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit Wasser und Extrahieren des Produkts mit kalter 10%iger Natronlauge, wobei nur das Nebenprodukt [als 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)] in Lösung geht (Kehrmann, Steiner, *B.* **33**, 3287). — Violettstichig-schokoladenbraune Prismen (aus Wasser). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung bei ca. 230°. In siedendem Wasser mit braunroter, in verd. Salzsäure mit orangegelber Farbe löslich. Unlöslich in kalter 10%iger Natronlauge. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 262).

2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_9ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einwirkung von $FeCl_3$ auf salzsaures 2.4.7-Triamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 676) in konzentrierter wäßriger Lösung (Kehrmann, Haberkant, *B.* **31**, 2424). — *Darst.* Durch Reduktion von 2.4.7-Trinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 620) mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Zink, Durchleiten von Luft durch die mit Soda fast neutralisierte Flüssigkeit und Zerlegen des sich in dunkelgraubraunen Nadeln abscheidenden Zinkdoppelsalzes mit Ammoniak (K., Steiner, *B.* **33**, 3287). — Orangerote Nadeln. Kaum löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; in konz. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe unter Bildung eines zweisäurigen, durch Wasser zerlegbaren Salzes löslich (K., H.). — Liefert durch Kochen mit Wasser ein Gemisch von 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) und 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) (K., St.). — Hydrochlorid. Dunkelbraune Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser; die konz. Lösung ist schmutziggrün, die verdünnte schmutzigviolett gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure braunrot (K., H.). — Hydrojodid. Violetter, krystallinischer Niederschlag (K., H.). — $2C_{10}H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Fast schwarze Nadeln; kaum löslich in Wasser (K., H.).

2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben viel 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-1.4-imid-(4) (s. u.) mit Wasser (Kehrmann, Misslin, *B.* **34**, 1227, 1232). — Rotbraune Kryställchen.

2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_9ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einwirkung von Luft auf die mittels Zinks von Zinn befreite Reduktionsflüssigkeit, welche bei der Behandlung einer alkoh. Suspension des 2.4.8-Trinitro-α-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 620) mit Zinn + Salzsäure entsteht, und Zerlegen des sich abscheidenden schokoladenfarbenen Zinkdoppelsalzes mit Salzsäure (Kehrmann, Misslin, *B.* **34**, 1226). — Orangegelbe Nadeln. Zerfällt durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Ammoniak in ein Gemisch von viel 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) und kleineren Mengen 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (s. o.). — $C_{10}H_9ON_3 + HCl$. Rotbraune, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblich-blutroter Farbe. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

2.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Ein Gemisch von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) mit dem isomeren 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) entsteht, wenn man 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) 5 Minuten mit Wasser unter Zusatz von 1 Äquivalent Ammoniak zum Sieden erhitzt; man führt das Reaktionsprodukt in ein Gemisch der beiden Bis-acetamino-naphthochinone über; dann wird in wenig Alkohol

suspendiert und 10—12 Stdn. mit salzsaurem o-Amino-diphenylamin behandelt; hierdurch geht das β-Naphthochinonderivat als Azoniumverbindung in Lösung, während das 2.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.4) als goldgelbes Krystallpulver zurückbleibt (K., M., *B.* **34**, 1230). — Braungelbe Blätter (aus Eisessig). F: 225°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

3. ***Aminoderivat des 2-Methen-indandions-(1.3)*** $C_{10}H_6O_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:CH_2$.

2-Aminomethen-indandion-(1.3) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C:CH\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2-Iminomethyl-indandion-(1.3) $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CH\cdot CH:NH$, Bd. VII, S. 868.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 4-Phenyl-1-äthylon-cyclohexen-(1)-ons-(6)*** $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)(CH_3\cdot CO)C_6H_6O$.

2-Anilino-4-phenyl-1-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(6) $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot HC<\substack{CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\\CH_2\qquad CO}>C\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu Phenyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

2. ***Aminoderivat des 4-Phenyl-1-äthyliden-cyclohexandions-(2.6)*** $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3\cdot CH:)(C_6H_5)C_6H_5(:O)_2$.

4-Phenyl-1-[α-anilino-äthyliden]-cyclohexandion-(2.6) $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO}>C:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Aminoderivat des 2-Phenyl-p-chinons $C_{12}H_8O_2 = O:C_6H_3(C_6H_5):O$ (Bd. VII, S. 740).

3.6-Dianilino-2-phenyl-p-chinon $C_{24}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 0,4 g 2-Phenyl-p-chinon (Bd. VII, S. 740) und 1,2 g Anilin in 10 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade (BORSCHE, *A.* **312**, 222). — Schwarze Nadeln (aus Essigsäure). F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Anilin, schwer in heißem Alkohol.

[Formel: Chinonring mit O (oben), O (unten), $C_6H_5\cdot NH\cdot$ (links), $\cdot C_6H_5$ und $\cdot NH\cdot C_6H_5$ (rechts)]

2. Aminoderivat des 3.2³-Dioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-indens $C_{13}H_{10}O_2 = O:C_9H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

1-Amino-3.2³-dioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-inden[1] $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4<\substack{C(NH_2)\\CO}>C\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Formel kommt möglicherweise für das Monoimid des 1.3.2³-Trioxo-2-[buten-(2¹)-yl]-hydrindens (Bd. VII, S. 870) in Betracht.

h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivat des Benzils $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 747).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzil $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man läßt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid und 4 oder mehr Mol.-Gew. Dimethylanilin in Kohlenoxyd-Atmosphäre unter 150 Atmosphären Druck 15 Stdn. in der Kälte stehen und erhitzt dann 6 Stdn. auf 100° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3495). — Dunkelgelbe Würfel (aus Aceton oder Eisessig). F: 197—198°. Die salzsaure Lösung färbt Wolle hellgelb.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Inden" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2. Aminoderivate des Dibenzoylmethans $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 769).

α-Anilino-dibenzoylmethan (?) $C_{21}H_{17}O_2N = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?)[1]. *B.* Durch Erwärmen von Dibenzoylmethandiazoanhydrid $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (Syst. No. 4553) mit Anilin (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 2528; **39**, 1488). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 168—169°; ziemlich löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther; kaum löslich in Petroläther; mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure; sehr beständig gegen Alkalien; nur schwach basisch.

α-Phenylnitrosamino-dibenzoylmethan (?) $C_{21}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in die alkoh. Suspension des α-Anilino-dibenzoylmethans (?) bei 0° (WIELAND, BLOCH, *B.* **39**, 1491). — Gelbe krystallinische Masse. F: 92° (lebhafte Zersetzung); sehr leicht löslich, außer in Petroläther und Wasser.

3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivat des α.β-Dibenzoyl-äthans*** $C_{16}H_{14}O_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ (Bd. VII, S. 773).

α-Anilino-α.β-dibenzoyl-äthan $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus den beiden Formen des α.β-Dibenzoyl-äthylens (Bd. VII, S. 812) durch Erwärmen mit Anilin (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3799). — Schwefelgelbe Prismen aus Alkohol. F: 138°. Fast unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim $^1/_4$-stdg. Kochen mit Essigsäure in niedrigschmelzendes α.β-Dibenzoyl-äthylen und Anilin.

2. ***Aminoderivat des Phenyl-[α-methyl-benzyl]-diketons*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$.

ω-Imino-ω-[α-aminomethyl-benzyl]-acetophenon, α-Imino-γ-amino-β-phenyl-butyrophenon bezw. ω-Amino-ω-[α-aminomethyl-benzal]-acetophenon, α-Amino-β-aminomethyl-chalkon[2] $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot NH_2):C(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$, **Anhydrobisphenacylamin.** *B.* Durch Einw. von überschüssiger 33%iger Kalilauge auf das salzsaure Salz oder das Zinnchloriddoppelsalz des ω-Amino-acetophenons (S. 49) (GABRIEL, *B.* **41**, 1136). — Sechsseitige Blätter und Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 130—131° bezw. bei 132—133° unter Schäumen, wird wieder fest und schmilzt schließlich gegen 177—179°. Färbt sich bei 100° gelblich. Löslich in Alkohol und Essigester. Leicht löslich in verdünnten kalten Säuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Verliert beim Erhitzen für sich, sowie beim Stehen oder Erwärmen mit Säuren Wasser unter Bildung einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ (Syst. No. 3400). Reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung der Verbindung $C_{23}H_{20}ON_2$ (s. u.). — $C_{16}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Prismen. F: ca. 112—113° (Zers.).

Verbindung $C_{23}H_{20}ON_2$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf Anhydrobisphenacylamin (GABRIEL, *B.* **41**, 1137). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivate des α-Benzyl-α-benzoyl-acetons*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

α-[α-Anilino-benzyl]-α-benzoyl-aceton $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ **bezw. desmotrope Formen.**

a) Präparat vom Schmelzpunkt 50—60°. *B.* Durch Zufügen von etwas Piperidin zu einem geschmolzenen äquimolekularen Gemisch von Benzalanilin und Benzoylaceton (SCHIFF, *B.* **31**, 1394). — Das Rohprodukt schmilzt bei 50—60° und ist in Benzol leicht löslich. Beim Verdunsten des Benzols bildet sich eine weiße, anscheinend amorphe, in Benzol unlösliche Masse vom Schmelzpunkt 172—173°, die mit $FeCl_3$ keine Färbung gibt.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 83—84°. *B.* Durch Zufügen einer Spur getrockneten Natriumäthylats zu dem geschmolzenem Gemisch äquimolekularer Mengen Benzoylaceton und Benzalanilin (SCH., *B.* **31**, 1394). — Weiße Krystallmasse (aus Ligroin). F: 83—84°. Ätherisches $FeCl_3$ färbt die Benzollösung dunkelrot.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH[NH\cdot C(C_6H_5):NH]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IX, S. 283.

---

[1] Zur Frage der Konstitution vgl. WOLFF, GREULICH, *A.* **394** [1912], 46 Anm. 3.

[2] Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. ***Aminoderivat des 4.4'-Diacetyl-diphenylmethans*** $C_{17}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 776).

2.2'-Diamino-4.4'-diacetyl-diphenylmethan $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.2'-Dinitro-4.4'-diacetyl-diphenylmethans (Bd. VII, S. 776) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (DUVAL, *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 795). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol (D., *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 795). — Beim Zufügen von Natriumnitrit zur schwefelsauren Lösung bildet sich die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3 < \overset{C}{} > \cdot N:N \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 4146) (D., *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 860).

5. Aminoderivate des ms-Benzhydryl-acetylacetons $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 777).

ms-[4-Dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton $C_{20}H_{23}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1079. — *B.* Aus 4-[Dimethylamino]-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) und Acetylaceton (F., *C. r.* **145**, 1291). — Farblose Nadeln. F: 131°.

ms-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton $C_{22}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* **146**, 1041, 1277; *A. ch.* [8] **18**, 418. — *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Acetylaceton in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbad (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 406, 531). — F: 148—149°. Die kalt bereitete, farblose essigsaure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau, indem Spaltung in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Acetylaceton eintritt (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 537). Wird durch alkoh. Kalilauge in Kaliumacetat und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton (S. 111) gespalten (F., *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 540).

6. Aminoderivat des ms-Methyl-ms-benzhydryl-acetylacetons $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$.

ms-Methyl-ms-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton $C_{23}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und ms-Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) (FOSSE, *C. r.* **146**, 1278; *A. ch.* [8] **18**, 425, 561). — F: 140—143°. Wird durch alkoh. Kalilauge in α-Methyl-α-[4.4'-bis-(dimethylamino)-benzhydryl]-aceton (S. 112) verwandelt.

i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate des Anthrachinons-(1.2)*** $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 780).

4-Anilino-anthrachinon-(1.2) $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 226.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CO \\ C(NH \cdot C_6H_5) = CH \end{matrix}$$

4-Anilino-anthrachinon-(1.2)-anil-(2) $C_{26}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu 2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(4), s. u.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C:N \cdot C_6H_5 \\ C(NH \cdot C_6H_5) = CH \end{matrix}$$

2. ***Aminoderivat des Anthrachinons-(1.4)*** $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 781).

2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) $C_{26}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin und 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 226) oder aus Anilin und Anthrachinon-(1.2) (Bd. VII, S. 780) auf dem Wasserbade (LAGODZINSKI, *A.* **344**, 89). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 230°. Schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkali, löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH \end{matrix}$$

3. ***Aminoderivate des Anthrachinons-(9.10)*** $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ (Bd. VII, S. 781).

Monoaminoderivate des Anthrachinons.

1-Amino-anthrachinon und seine Derivate.

1-Amino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) mit Schwefelammonium (ROEMER, *B.* **15**, 1790), Natriumhydrosulfid (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117; vgl. BOETTGER, PETERSEN, *A.* **166**, 149), Natriumsulfid (LAUTH, *C. r.* **137**, 662; *Bl.* [3] **29**, 1133). Aus 1-Nitro-anthrachinon in wäßr. Suspension durch Zinnoxydulkali (ROEMER, *B.* **15**, 1790). Aus 1-Nitro-anthrachinon mit Traubenzucker und Kalilauge bei 40—60° (L. WACKER, *B.* **35**, 3922). Bei der elektrolytischen Reduktion von 1-Nitro-anthrachinon in saurer (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 741) oder in alkal. Lösung (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 797). Beim Erwärmen von 1 Tl. Anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid (Bd. X, S. 835) mit der Lösung von 1 Tl. Brom und 1,4 Tln. Kaliumhydroxyd in 200 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1116). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335) mit wäßr. Ammoniak auf 180—190° (SCHMIDT, *B.* **37**, 70; BAYER & Co., D. R. P. 175024; **1906** II, 1465). Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Schwefelsäure (66° Bé) und wenig Quecksilberoxyd bei 190—200° (B. & Co., D. R. P. 160104; *C.* **1905** I, 1447). — Man oxydiert 1-Acetamino-anthracen (Bd. XII, S. 1335) mit Chromsäure in Eisessig zu 1-Acetamino-anthrachinon und kocht dieses mit Salzsäure (DIENEL, *B.* **38**, 2866). Neben 2-Amino-anthrachinon aus 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit 90%iger Schwefelsäure bei 200° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328).

Rubinrote Nadeln. F: 242—243° (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117), 241° (ROEMER, *B.* **15**, 1790; MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 742). Sublimierbar (ROE.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (ROE.). Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure; aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz ab (ROE.); durch Wasser wird aus der Lösung freies 1-Amino-anthrachinon gefällt (ROE.).

1-Amino-anthrachinon wird beim Stehen mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei 25—40° in 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 154353; *C.* **1904** II, 1013). Die gleiche Umwandlung erfolgt durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) und Borsäure auf 180—200° (B. & Co., D. R. P. 164727; *C.* **1905** II, 1702) oder mit Schwefelsäure (66° Bé), Borsäure und etwas Mercurosulfat auf 190—200° (B. & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905** II, 864). Behandelt man 1-Amino-anthrachinon in Schwefelsäure von 66° Bé bei 20—30° mit Aluminiumpulver und unterbricht die Reaktion, sobald in einer Probe durch Wasser keine roten, sondern farblose bis schwach gelbe Flocken gefällt werden, so erhält man 1 oder 4-Amino-anthron-(9) (S. 114) (B. & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Bei längerem Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 90%iger Schwefelsäure und Aluminium- oder Kupferpulver auf 90° entsteht ein braunvioletter Küpenfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 190656; *C.* **1907** II, 2010). Leitet man in eine Suspension von 10 Tln. 1-Amino-anthrachinon in 60 Tln. Chloroform Chlor unter anfänglicher Kühlung ein, bis eine Gewichtszunahme von 3 Tln. erfolgt ist, so erhält man 2,4-Dichlor-1-amino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 115048, 203083; *C.* **1900** II, 1093; **1908** II, 1659). Bei der Einw. von überschüssigem Chlor auf eine Suspension von 1-Amino-anthrachinon in Eisessig entsteht eine orangefarbene stickstofffreie Polychlorverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 137074; *C.* **1903** I, 111). Läßt man Chlor bei 220° auf 1-Amino-anthrachinon einwirken, so erhält man Indanthren $C_6H_4(CO)_2C_6H_2{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_6H_2(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 161923; *C.* **1905** II, 730; vgl. dazu FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **8**, 218; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 594). 1-Amino-anthrachinon liefert mit 2 At.-Gew. Brom in Eisessig 2-Brom-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 160169; *C.* **1905** I, 1447). Durch längere Einw. von Bromdampf auf festes 1-Amino-anthrachinon läßt sich 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon erhalten (B. & Co., D. R. P. 115048; *C.* **1900** II, 1093; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 221; *C.* **1904** II, 339). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 1-Amino-anthrachinon in Schwefelsäure entsteht saures Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2200) (KAČER, SCHOLL, *B.* **37**, 4185). Kuppelung von diazotiertem 1-Amino-anthrachinon mit Phenolen und Aminen bezw. deren Sulfonsäuren: LAUTH, *Bl.* [3] **29**, 1134; BAYER & Co., D. R. P. 152661; *C.* **1904** II, 272. 1-Amino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Metallsalzen (z. B. Kupfersulfat) im geschlossenen Rohr auf 230—260° Indanthren (B. A. S. F., D. R. P. 186637; *C.* **1907** II, 1134). Indanthren erhält man gleichfalls beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Mineralsäuren auf 200—250° (B. A. S. F., D. R. P. 186636; *C.* **1907** II, 1133).

1-Amino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Brombenzol (Bd. V, S. 206) und Pottasche in Nitrobenzol in Gegenwart von etwas Kupferjodür 1-Anilino-anthrachinon (S. 179) (GOLDBERG, D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). Gibt mit p-Dibrom-benzol in siedendem

Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer oder von Kupferacetat 1-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (S. 179) und N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin (S. 182) (LAUBÉ, *B.* **40**, 3563). Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200° erhält man 1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). Erhitzt man 1-Amino-anthrachinon mit Alkaliphenolaten bezw. mit Gemischen von Ätzalkalien und Phenolen, so entsteht ein blauer Küpenfarbstoff, der wohl im wesentlichen aus Indanthren besteht (B. & Co., D. R. P. 175626; *Frdl.* **8**, 218, 345; *C.* **1906** II, 1794). Bei der Behandlung von 1-Amino-anthrachinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 188193; *C.* **1908** I, 568) bezw. Derivaten des Glycerins wie Triacetin und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 204354; *C.* **1909** I, 113) erhält man α-Benzanthronchinolin (Formel I) (Syst. No. 3193). 1-Amino-anthrachinon wird durch Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure (60° Bé) in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Nitrobenzolsulfonsäure in α-Anthrachinonchinolin (Syst. No. 3228) (Formel II) übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 189234; *C.* **1908** I, 76). Reagiert in

I. (N, CO) II. (N, CO, CO) III. (CH_3, C, HC, N, C, CO)

stark schwefelsaurer Lösung mit Formaldehyd unter Bildung von 1-Methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). Liefert beim Kochen mit Aceton und Natronlauge die Verbindung $C_{17}H_{11}ON$ der Formel III (Syst. No. 3190) (B. & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863). Gibt beim Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ (S. 180) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206); dieses entsteht auch beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon mit 1-Nitro-anthrachinon und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 201327; *C.* **1908** II, 997). Aus 1-Amino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon läßt sich Anthrachinonyl-(1)-anthrachinonyl-(2)-amin erhalten (B. & Co., D. R. P. 174699; *C.* **1906** II, 1225); analoge Reaktionen lassen sich mit anderen in 2-Stellung halogenierten Anthrachinonderivaten bewerkstelligen (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770), ferner mit dem aus 2-Chlor-anthrachinon herstellbaren Chlor-benzanthron (Bd. VII, S. 519) (B. & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364). Mit 2.6-Dichlor-anthrachinon läßt sich 2.6-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot G; vgl. *Schultz, Tab.* No. 826) erhalten; analog mit 2.7-Dichlor- oder -Dibrom-anthrachinon

IV. (C·OH, HC, N, C, CO) V. (CO, HC, NH, C, CO) VI. (CO, N, NH, C, CO)

2.7-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot R; vgl. *Schultz, Tab.* No. 830) (B. A. S. F., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I, 1813). — Die Reaktion mit 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) führt zu 2.4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon (S. 274), die Reaktion mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) zu 4-Nitro-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 1-Acetamino-anthrachinon (ROEMER, *B.* **15**, 1791). Leicht und glatt läßt sich 1-Amino-anthrachinon durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei 30—40° acetylieren (B. A. S. F., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765). Kocht man 1-Amino-anthrachinon mit geschmolzenem Kaliumacetat (oder Natriumformiat) und Essigsäureanhydrid, bis keine verseifbare Acetylverbindung mehr nachweisbar ist, so bildet sich Anthrapyridon (Formel IV bezw. V) (Syst. No. 3239) (B. & Co., D. R. P. 209033; *C.* **1909** I, 1680). 1-Amino-anthrachinon gibt mit Bernsteinsäure bei 220—230° oder mit Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 181) (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; *C.* **1909** II, 83, 769). Beim Erhitzen mit Urethan und $ZnCl_2$ auf 170—180° entsteht die Verbindung $C_{15}H_8O_2N_2$ der Formel VI (Syst. No. 3598) (H. F., D. R. P. 205035; *C.* **1909** I, 327). Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Acetessigester und Natriummethylat auf 140° erhält man die Verbindung der Formel VII (Syst. No. 3366) (B. & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863).

VII. ($C·CH_2·CO_2H$, HC, N, C, CO)

Funktionelle Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

1-Methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon mit alkoh. Methylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Durch Erwärmen von 1-Methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881) oder von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit Methylamin in Pyridin auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335) mit wäßr. Methylaminlösung auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 175024; *C.* **1906** II, 1465). Aus 1-Amino-anthrachinon in stark schwefelsaurer Lösung durch Einw. von Formaldehyd (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). — Gelbrote Nadeln. F: 167°; löslich in Chloroform und Eisessig mit gelbroter Farbe; hellgelb löslich in rauchender Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 144634). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei 30—35° 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (BAYER & Co., D. R. P. 154353; *C.* **1904** II, 1013). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt und Borsäure auf 150—160° erhält man 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3 ?) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 164727; *C.* **1905** II, 1703). 1-[Methylamino]-anthrachinon wird in konz. Schwefelsäure von Aluminiumpulver bei 20—40° zu 1 oder 4-Methylamino-anthron-(9) (S. 114) reduziert (B. & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Behandelt man 1-Methylamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure bei 20—40° mit Aluminiumpulver und erhitzt nach beendigter Reduktion das Gemisch auf 100°, so entsteht ein grüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; *Frdl.* **9**, 806; *C.* **1909** I, 601). Liefert bei der Einw. von Chlor, je nach den Bedingungen, 4-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 183) oder 2.4-Dichlor-1-methylamino-anthrachinon; analog verläuft die Einw. von Brom (B. & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (33° Bé) bei 60—65° 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und wenig 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 865, 871.

1-Dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon oder 1-Nitro-anthrachinon mit alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Prismen. F: 138°; löst sich in Chloroform mit gelbroter Farbe; die Lösung in Eisessig ist blaurot, die in konz. Schwefelsäure gelb; die Lösung in verd. Salzsäure ist farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). — Gibt mit der berechneten Menge Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon und 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon; beim Erhitzen mit mehr Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht unter Entfernung einer Methylgruppe 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und wenig 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 865, 871.

1-Isoamylamino-anthrachinon $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon und Isoamylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Braunrote Nadeln. F: 90°. Lösung in Chloroform und Eisessig blaurot.

1-Anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). Beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon mit Brombenzol und Potasche in Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Kupferjodür (GOLDBERG, D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465). — Rotbraune Krystalle (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin). Löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit blauroter Farbe. Liefert, mit konz. Schwefelsäure und Borsäure erwärmt, eine blauviolette Lösung (Go.). — Zur Bromierung vgl. B. & Co., D. R. P. 115048; *C.* **1900** II, 1093. Über Nitrierung vgl. B. & Co., D. R. P. 142052; *C.* **1903** II, 80. Überführung des Mononitroderivates in einen Wollfarbstoff durch H_2SO_4: B. & Co., D. R. P. 142512; *C.* **1903** II, 84. Liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verbindung $C_{20}H_{11}ON$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193) (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 79; DAMMANN, GATTERMANN, *C.* **1902** II, 368).

1-[4-Brom-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol und Kupferacetat oder K_2CO_3 und Kupfer in Nitrobenzol, neben N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin (LAUBÉ, *B.* **40**, 3563). — Dunkelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 308°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Nitrobenzol und mit violettroter Farbe in Pyridin, löslich in Alkohol mit violettstichig roter Farbe, schwer löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird schmutzig oliv und beim Erwärmen braun. Die schwefelsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Dichromat scharlachrot.

1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und 4-Chlor-1-nitro-benzol in Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Krystalle (aus Pyridin). Löst sich in Nitrobenzol braungelb, in konz. Schwefelsäure olivgrün, in Schwefelsäure + Borsäure violettblau.

1-Diphenylamino-anthrachinon $C_{26}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1-Jod-anthrachinon, Diphenylamin und Kupferacetat auf 250° (LAUBÉ, *B.* **40**, 3567). — Schwarzrotes Pulver (aus Benzol durch Petroläther). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit roter Farbe, sehr wenig in Eisessig, unlöslich in Alkohol. Die olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird, mit Borsäure erhitzt, braun.

1-p-Toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Nitro-anthrachinon mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 115048; *C.* **1900** II, 1093). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes oder Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit p-Toluidin und Wasser auf 180° (B. & Co., D. R. P. 175024; *C.* **1906** II, 1465). — Liefert mit Brom in Eisessig 2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 115048). Zur Nitrierung vgl. B. & Co., D. R. P. 142052; *C.* **1903** II, 80. Überführung des Mononitroderivates in einen Wollfarbstoff durch Schwefelsäure: B. & Co., D. R. P. 142512; *C.* **1903** II, 84. Liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verbindung $C_{21}H_{13}ON$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193) (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 78.

1-Benzylamino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon und Benzylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Orangerote Blättchen. F: 188°. Löst sich in Chloroform und in Eisessig orangerot.

1-β-Naphthylamino-anthrachinon $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von β-Naphthylamin auf 1-Nitro-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 142052; *C.* **1903** II, 80). Durch Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit β-Naphthylamin auf 180° (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). — Krystalle (aus Pyridin und Alkohol).

Bz 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-[1.9-benzanthron-(10)] [1]) $C_{31}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Bz 1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)] (S. 123) mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, wasserfreiem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364). — Sehr wenig löslich in heißem Pyridin mit hellbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferchlorid und Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Beim Erwärmen von 1-Nitro-anthrachinon und 1-Amino-anthrachinon mit Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 201327; *C.* **1908** II, 997). — Rote Rhomben. Lösung in heißem Nitrobenzol gelbrot, in konz. Schwefelsäure grasgrün, bei Anwesenheit von Borsäure tiefblau (B. & Co., D. R. P. 162824). — Liefert beim Erwärmen mit 95%iger Salpetersäure Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (B. & Co., D. R. P. 213501; *C.* **1909** II, 1100; STEINER, ECKERT, *M.* **35** [1914], 1140).

1-Acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1117) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ROEMER, *B.* **15**, 1791). Aus 1-Amino-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure von 23% Anhydridgehalt mit Essigsäureanhydrid bei 30—40° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765). Bei der Oxydation von 1-Acetamino-anthracen (Bd. XII, S. 1335) mit Chromsäure in Eisessig (DIENEL, *B.* **38**, 2866). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (korr.) (GR., BL.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther; unlöslich in kalter Salzsäure (ROE.). — Beim Erhitzen von 1-Acetamino-anthrachinon für sich auf 280—290° (B. A. S. F., D. R. P. 216597; *C.* **1910** I, 68)

[1]) Zur Bezifferung in den vom Namen „Benzanthron" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, *B.* **44**, 1662.

oder mit Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° entsteht Anthrapyridon (Formel IV bezw. V auf S. 178) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* **1908** II, 1658). Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man die aus 1-Acetamino-anthrachinon bei der Einw. von anorganischen Säurechloriden, wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, entstehenden Produkte für sich oder mit Kondensationsmitteln erhitzt (B. A. S. F., D. R. P. 192970, 198048; *C.* **1908** I, 570, 1866.

1-Chloracetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Grünlichgelbe Nadeln. Löst sich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1-[Acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Gelbe Krystalle. Die Lösung in Pyridin ist gelb, die in konz. Schwefelsäure orange. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht N-Methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{11}O_2N$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3227).

CO / HC N·CH₃ / C / CO

1-[Acetyl-p-toluidino]-anthrachinon $C_{23}H_{17}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Orange Krystalle. Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure orange. Verhält sich gegen alkalische Kondensationsmittel analog der vorangehenden Verbindung.

1-Benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol und Benzoylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). Beim Erhitzen von 1-Brom-anthrachinon mit Benzamid in Nitrobenzol unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat und Kupferchlorid (B. & Co., D. R. P. 216772; *C.* **1910** I, 395). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Pyridin mit gelber, schwer löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (B. & Co., D. R. P. 225232). Findet unter dem Namen Algolgelb WG (*Schultz, Tab.* No. 814) als Farbstoff Verwendung.

[Anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure $C_{16}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit der 5-fachen Menge krystallisierter Oxalsäure auf 150—160° (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 642). — F: 226°.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-malonamid $C_{31}H_{18}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Man erwärmt 1-Amino-anthrachinon mit Malonsäure in Nitrobenzol auf 100°, fügt langsam Phosphorpentachlorid hinzu und hält nach dem Eintragen noch etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon mit Bernsteinsäure bei 220—230° oder mit Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019, 212436; *C.* **1909** II, 83, 769). — Krystalle. Schwer löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Dient als Küpenfarbstoff (Algolgelb 3G; *Schultz, Tab.* No. 811).

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Man erhitzt 1-Amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol 6 Stunden zum Sieden, trägt nach dem Abkühlen auf 90—100° Phosphorpentachlorid ein und hält die Schmelze 1 Stunde auf dieser Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Gelbes Krystallpulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-sebacinsäurediamid $C_{38}H_{32}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und Sebacinsäure (Bd. II, S. 718) (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-maleinamid $C_{32}H_{18}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH:]_2$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und Maleinsäure (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-[d-camphersäure]-diamid $C_{38}H_{30}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO]_2C_8H_{14}$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-phthalamid $C_{36}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Phthalsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol auf 100° (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Gelbes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-terephthalamid $C_{36}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Man erhitzt Terephthalsäure und Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbade, gibt dann 1-Amino-anthrachinon hinzu und hält noch mehrere Stunden auf gleicher Temperatur (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Gelbes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

[Anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon, Nitrobenzol und Chlorameisensäureäthylester (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Die Nitrierung führt je nach den Bedingungen zu [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan und [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (B. & Co., D. R. P. 167410) bezw. zu [2.4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (B. & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468).

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-diglykolsäurediamid $C_{32}H_{20}O_7N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und Diglykolsäure (Bd. III, S. 234) in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-essigsäure-[anthrachinonyl-(1)-amid], S.N-Di-[anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäureamid $C_{30}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) mit 1-Chloracetamino-anthrachinon (S. **181**) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-orange.

[Anthrachinonyl-(2)-mercapto]-essigsäure-[anthrachinonyl-(1)-amid], N-[Anthrachinonyl-(1)]-S-[anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäureamid $C_{30}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(2)-mercaptans (Bd. VIII, S. 346) mit 1-Chloracetamino-anthrachinon in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-malamid $C_{32}H_{20}O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und Äpfelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-tartramid $C_{32}H_{20}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und Weinsäure (B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{34}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und p-Dichlor-benzol in Naphthalin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorid auf 200—215° (BAYER & Co., D. R. P. 215294; *C.* **1909** II, 1951). Entsteht ferner beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben 1-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (S. **179**) (LAUBÉ, *B.* **40**, 3564). — Schwarzviolettes Pulver (aus Chloroform). Schmilzt oberhalb 320°; löslich in Chloroform, Nitrobenzol und Anilin mit dunkelvioletter Farbe (L.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig oliv (L.), gelbgrün (B. & Co.), beim Erwärmen braun (L.). — Gibt mit alkal. Hydrosulfit eine orangerote Küpe (B. & Co.).

N^2-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N^2-[Anthrachinonyl-(1)]-N^1-acetyl-naphthylendiamin-(1.2) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3878). — Schwarzes Pulver.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) $C_{38}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von N^2-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) und 1-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer (L., K., *B.* **41**, 3878). — Braunschwarzes Pulver (aus Pyridin). F: 350°. Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Pyridin; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

N^2-[Anthrachinonyl-(1)]-N^1-acetyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{26}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon und dem nicht näher beschriebenen N-Acetyl-2-chlor-naphthylamin-(1) in Nitrobenzol in

Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat (L., K., *B.* **41**, 3878). — Braunes Pulver (aus Pyridin + Alkohol). Unlöslich in Alkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Eisessig, leicht in Pyridin, Nitrobenzol, Anilin mit brauner Farbe.

1-Nitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

Substitutionsprodukte des 1-Amino-anthrachinons.

a) Halogen-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

4-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). Aus 1-Acetamino-anthrachinon durch Chlorierung und Entacetylierung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461). — Rote Nadeln. F: 179—180° (B. A. S. F.). — Gibt mit Natriumhydrosulfid das Natriumsalz des [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptans (B. & Co.).

4-Chlor-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon und der äquimolekularen Menge Chlor in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Krystalle. Die Lösung in Pyridin ist gelbrot. Die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos; sie gibt mit Wasser eine ziegelrote Fällung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure violettblau.

4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit alkoh. Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). Beim Erhitzen einer Lösung von 1-Dimethylamino-anthrachinon in 5%iger Salzsäure mit Kaliumchlorat auf 70—90° (B. & Co., D. R. P. 146691; *C.* **1903** II, 1351). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (B. & Co., D. R. P. 146691). Die Lösung in Chloroform ist blutrot, in Eisessig blaurot, in verdünnter Salzsäure fast farblos, in konz. Schwefelsäure gelb (B. & Co., D. R. P. 136777). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin auf 180° wenig 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) und als Hauptprodukt 1-Monomethylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 680).

4-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) und p-Toluidin bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid [4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan (S. 272).

4-Chlor-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetamino-anthrachinon durch Einw. von Chlor in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461). Beim Kochen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 209033; *C.* **1909** I, 1680). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 203—204° (B. A. S. F.). — Liefert beim Kochen mit geschmolzenem Kaliumacetat in Nitrobenzol Chloranthrapyridon $C_{16}H_8ONCl$ der Formeln I bezw. II (Syst. No. 3239) (B. & Co.).

4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* **9**, 1199; *C.* **1910** II, 932). — Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure rotorange.

N.N'-Bis-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{18}O_6N_2Cl_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon in Nitrobenzol mit Succinylchlorid auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

N.N'-Bis-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{22}O_6N_2Cl_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5-Chlor-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1.5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) und 1 Mol.-Gew. Methylamin

in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot. Schwer löslich in rauchender Salzsäure.

5-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure orange.

N.N'-Bis-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{18}O_6N_2Cl_2 = [C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinons mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019; *C.* **1909** II, 83). — Gelbbraunes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Bis-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{22}O_6N_2Cl_2 = [C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinons und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910 I**, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

6-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. Liefert beim Erhitzen mit 2.7-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Soda und Kupferoxyd den Küpenfarbstoff Indanthrenbordeaux B extra (vgl. *Schultz, Tab.* No. 827) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206717; *C.* **1909** I, 1209). Über Kondensation mit anderen Anthrachinonderivaten vgl. B. A. S. F., D. R. P. 206717.

6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit Methylaminlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Beim Erhitzen mit 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 271) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). Über weitere Verwendung zur Darst. von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470, 216280; *C.* **1909** II, 770, 2106.

6-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit p-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda [Anthrachinonyl-(1)]-[5-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 211).

6-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure gelbrot.

7-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. Liefert beim Erhitzen mit 2.7-Dichlor-anthrachinon, 2.6-Dichlor-anthrachinon, 1.5- oder 1.8-Diamino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Soda und Kupferoxyd rote Küpenfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206717; *C.* **1909** I, 1209).

7-Chlor-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 7-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit Methylaminlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470.

7-Chlor-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von 7-Chlor-1-amino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda [Anthrachinonyl-(1)]-[8-acetamino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 212).

2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 115048, 203083; *C.* **1900** II, 1093; **1908** II, 1659). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 217—219° (B. & Co., D. R. P. 115048). — Liefert beim Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure 3-Chlor-4-amino-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Metallen (wie Kupfer, Aluminium) einen olivgrauen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; *C.* **1909** I, 601). Acetylierung durch Essigsäureanhydrid oder Natriumacetat in rauchender Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765.

2.4-Dichlor-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_2NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon, Kaliumchlorat und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist gelbrot. Die Lösung in konz. Salzsäure ist gelblich und gibt mit Wasser eine granatrote Fällung. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in 40%iger rauchender Schwefelsäure sind gelb.

2.4-Dichlor-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid, neben 2.4-Dichlor-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; *C.* **1908** I, 569). Aus 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure von 12—23% Anhydridgehalt mit Essigsäureanhydrid oder wasserfreiem Natriumacetat (B. A. S. F., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765). — Gelbe Krystalle. — Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol entsteht das Dichloranthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (B. A. S. F., D. R. P. 191111, 192970; *C.* **1908** I, 570).

2-Brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 160169; *C.* **1905** I, 1447). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 180—181°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig, Anilin und Pyridin mit gelbroter Farbe; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Zusatz von Borsäure und Erwärmen schmutzigbraun; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist blauviolett (B. & Co., D. R. P. 160169). — Beim Erhitzen mit Natriumacetat und etwas Kupferchlorid in Nitrobenzol auf 190—200° (B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **8**, 218) oder besser beim Erhitzen mit Kupferpulver und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 193121; *C.* **1908** I, 573) entsteht Indanthren (Syst. No. 3632).

2-Brom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und etwas Kupferchlorid in Nitrobenzol auf 190—200° entsteht N.N'-Dimethyl-indanthren (Syst. No. 3632) (BAYER & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843).

2-Brom-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Brom-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, neben 2-Brom-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; *C.* **1908** I, 569). — Gelbe Krystalle. — Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf.) oder beim Erhitzen mit Alkalien entsteht das Bromanthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* **1908** II, 1658).

4-Brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Brom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) durch Nitrieren und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). — Löslich in Pyridin mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Geht beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure in 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) über.

4-Brom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-1-nitro-anthrachinon mit einer Lösung von Methylamin in Pyridin auf etwa 60° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Beim Versetzen der Lösung von 1-Methylamino-anthrachinon in Pyridin mit 2 At.-Gew. Brom (B. & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Braunrote Nadeln (aus Pyridin). F: 194°; die Lösung in Pyridin ist rot; die Lösung in Salzsäure ist fast farblos, sie gibt mit Wasser granatrote Fällung; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure blau (B. & Co., D. R. P. 164791). — Geht beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure in 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) über (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P.

159129; *C.* **1905** II, 92). Reagiert mit 4-Amino-1-oxy-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid unter Bildung von [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 271) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). — Hydrochlorid. Weiße Krystalle (B. & Co., D. R. P. 144634).

4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Bromieren von 1-Dimethylamino-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 146691; *C.* **1903** II, 1351). — Granatrote Blätter (aus Pyridin und Methylalkohol). F: 178°. Die Lösungen in Pyridin, Chloroform sind gelbrot, die in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelb. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen grünblaue Farbstoffe. Verdünnte Mineralsäuren geben gut krystallisierende Salze. — Perbromid $C_{16}H_{12}O_2NBr + Br_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon in Wasser durch Brom (B. & Co.). Gelblicher krystallinischer Niederschlag. Spaltet mit wäßr. Ammoniak oder in salzsaurer Lösung mit Disulfit das addierte Brom ab. Führt 1-Dimethylamino-anthrachinon in salzsaurer Lösung bei 80° in 4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon über.

4-Brom-1-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (Bayer & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Grünlichgelbe Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, in Pyridin gelblich. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht das N-Methyl-bromanthrapyridon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3227).

HC—CO—N·CH₃ / C / CO / Br

5-Brom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1.5-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin auf dem Wasserbade (Bayer & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Braunrote goldglänzende Nadeln. Die Lösungen in Chloroform oder Eisessig sind bläulichrot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie scheidet auf Zusatz von Wasser einen roten Niederschlag aus.

5-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2NBr = C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. Dimethylamin mit 1 Mol.-Gew. 1.5-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) (Bayer & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 679). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180° 1-Monomethylamino-5-p-toluidino-anthrachinon.

2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromdampf auf 1-Amino-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 115048; *C.* **1900** II, 1093; Friedländer, Schick, *C.* **1904** II, 339). — Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: 221°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F., Sch.). Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—110° oder mit rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt auf 30—40° 3-Brom-4-amino-1-oxy-anthrachinon (S. 272) (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). Liefert beim Behandeln mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei ca. 20—30° 2.4- oder 1.3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthron-(9) (S. 114) (B. & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Erhitzt man die Lösung in konz. Schwefelsäure mit Aluminium oder Kupferpulver auf 110—120°, so erhält man einen olivgrauen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; *C.* **1909** I, 601). Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht ein schwefelhaltiger Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 204772; *C.* **1909** I, 601). Acetylierung und Überführung der Acetylderivate in Kondensationsprodukte: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198048; *C.* **1908** I, 1866. Liefert bei der Einw. von p-Toluidin 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 202) (B. & Co., D. R. P. 126392; *C.* **1901** II, 1374; F., Sch.).

2.4-Dibrom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (Bayer & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Braunrote Krystalle. F: 158°. Die Lösung in Pyridin ist gelbrot; die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos und gibt mit Wasser eine rote Fällung. Löst sich in konz. Schwefelsäure gelb.

2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Brom in Eisessig bei 50° (Bayer & Co., D. R. P. 115048; *C.* **1900** II, 1093). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). In konz. Schwefelsäure gelbgrün löslich.

2.4-Dibrom-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid, neben 2.4-Dibrom-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111;

C. **1908** I, 569). — Gelbe Krystalle. — Liefert, in Nitrobenzol gelöst, beim Erhitzen mit Ätzkali das Dibrom-anthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* **1908** II, 1658).

2.4 - Dibrom - 1 - diacetylamino - anthrachinon $C_{18}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle; beim Erhitzen auf 270° entsteht ein gelber Küpenfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; *C.* **1908** I, 569).

b) Nitro-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

2-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Orangerote Flocken. Leicht löslich in Pyridin mit Orangefarbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Die Lösung in alkoh. Alkali ist rot.

2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben viel 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon beim Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure (33° Bé) auf 60—65° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). In geringer Menge neben 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon aus 1-Dimethylamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Salpetersäure (42° Bé) in Eisessig (B. & Co.).

[2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10°, neben [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, wobei sich [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan zuerst abscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf eine Lösung von 1-Acetamino-anthrachinon in Schwefelsäure (66° Bé) bei 15° Salpeterschwefelsäure einwirken und erhitzt sodann auf 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 125391; *C.* **1901** II, 1219). Man behandelt [Anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5° und verseift das Reaktionsprodukt mit Soda (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 643). — Gelbrote Nadeln (aus Epichlorhydrin), rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 296° (N., W.), 290—295° (B. & Co.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; die Lösung in Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.). — Läßt sich in 1.4-Diamino-anthrachinon und 1.4-Dioxy-anthrachinon (Chinizarin, Bd. VIII, S. 450) überführen (B. & Co.).

4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 1-Methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure (33° Bé) bei 60°, neben geringen Mengen 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). Neben geringen Mengen 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon beim Erhitzen von 1-Dimethylamino-anthrachinon mit Salpetersäure (42° Bé) in Eisessig (B. & Co.). — Rotbraune Krystalle. F: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig; leichter löslich in Aceton und Pyridin mit orangeroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 156759). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762).

4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 4-Nitro-1-amino-anthrachinon. — Goldgelbes Krystallpulver (aus Eisessig oder Pyridin), rötlichgelbe Nadeln (aus Epichlorhydrin). F: 256—258°; unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; löslich in Eisessig, Anilin, Pyridin usw. mit goldgelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb (BAYER & Co., D. R. P. 125391; *C.* **1901** II, 1219). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon (S. 200) (BAYER & Co., D. R. P. 148767; *C.* **1904** I, 556).

4-Nitro-1-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Orangefarbene Prismen. Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure gelblich. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht das Methoxyanthrapyridon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240).

4-Nitro-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure rot.

N.N'-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{18}O_{10}N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Bernsteinsäurechlorid in Nitrobenzol auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

N.N'-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{22}O_{10}N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt.

[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10°, neben [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, wobei sich [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan zuerst abscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Krystalle (aus Eisessig).

4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

5-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit Natriumdisulfit unter Druck auf 120—180° (Höchster Farbw., D. R. P. 78772; *Frdl.* **4**, 305), neben dem als Hauptprodukt entstehenden 1.5-Diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 147851; *Frdl.* **7**, 177; *C.* **1904** I, 132). Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Dimethylanilin (B. & Co., D. R. P. 147851). — Rote Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°; löslich in Alkohol; in rauchender Schwefelsäure (70% SO_3) mit roter Farbe löslich, die beim Stehen in Blau übergeht (H. F.). — Gibt in wäßr. Suspension bei der Einw. von Brom 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) (B. & Co., D. R. P. 151512; *C.* **1904** I, 1677). Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200—220°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) überführen (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297). Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120—140° 5-Amino-1-phenoxy-anthrachinon (S. 273) (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517).

5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer. Die Lösung in Chloroform und Eisessig ist blaurot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos, sie gibt beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag.

5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in alkoh. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777, 156759; *C.* **1902** II, 1372; **1905** I, 310). Neben 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon aus 1-Dimethylamino-anthrachinon und der berechneten Menge Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bei 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120—130° 5-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180° 1-Monomethylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 679).

5-Nitro-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon und Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120—140° 5-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon (S. 273) (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517).

5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit p-Toluidin in Pyridin am Rückflußkühler, neben 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Bräunlich violette Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit violettroter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte gelbbraun, beim Erhitzen schwach rot löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach rötlich.

5-Nitro-1-α-naphthylamino-anthrachinon $C_{24}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit α-Naphthylamin auf 160°, neben 1.5-Bis-α-naphthylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Bräunlich violette Nädelchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit himbeerroter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte grün, beim Erhitzen grünblau löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade grünblau.

5-Nitro-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Nitro-1-amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; in konz. Schwefelsäure orange löslich.

N.N'-Bis-[5-nitro-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{18}O_{10}N_4 = [O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon und Succinylchlorid in Nitrobenzol bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N.N'-Bis-[5-nitro-anthrachinonyl-(1)]-maleinsäurediamid $C_{32}H_{16}O_{10}N_4 = [O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-1-amino-anthrachinon und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid auf 100—110° (BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

7-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit p-Toluidin auf 130°, neben 1.7-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Violettschwarze Nädelchen (aus Aceton). Leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte braungelb, beim Erhitzen schmutzig rotbraun löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach rötlich.

8-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 147851; *C.* **1904** I, 132). — Rote Krystalle. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) mit gelber Farbe.

8-Nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1.8-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Granatrote Nadeln (aus Pyridin). Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist fuchsinrot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie gibt beim Verdünnen mit Wasser einen braunroten Niederschlag.

8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit alkoh. Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). Eine weitere Bildung s. in dem Artikel 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon. — Krystalle (aus Pyridin). Die Lösung in Chloroform ist blaurot. Die fuchsinrote Lösung in Eisessig entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags. Löst sich in verd. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure farblos.

8-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit Äthylamin in Pyridin auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Braune Nadeln mit grünem Metallglanz.

8-Nitro-1-diäthylamino-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. 1.8-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Diäthylamin in Pyridin auf 50—70° (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Canthariden-glänzende Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist blaurot. Die Lösung in heißem Eisessig ist bläulichrot und wird beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung eines Niederschlages entfärbt. Unlöslich in verd. Salzsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, beim Erhitzen mit Borsäure schmutzig violett.

8-Nitro-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit Anilin auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Bläulich violette Nädelchen (aus Eisessig).

8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Eintragen von 1.8-Dinitro-anthrachinon in ein Gemisch aus p-Toluidin und Pyridin, neben 1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit kirschroter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte schmutzig braun, beim Erhitzen violettblau löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach violett.

2-Brom-4-nitro-1-amino-anthrachinon [1]) $C_{14}H_7O_4N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer wäßrigen Suspension von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Brom (Höchster Farbw., D. R. P. 144111; *C.* **1903** II, 778). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen blaue Farbstoffe.

2-Brom-5-nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon durch Behandlung mit Brom in Eisessig bei 20—30° (BAYER & Co., D. R. P. 160169; *C.* **1905** I, 1447). — Rotbraune Nadeln (aus Pyridin oder Eisessig). F: 240—245°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Pyridin oder Anilin. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure oliv. Beim Erwärmen mit borsäurehaltiger Schwefelsäure erfolgt lebhafte Rotfärbung (B. & Co., D. R. P. 160169). Überführung in einen Farbstoff der Indanthrenreihe: B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843.

4-Brom-5-nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_4N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist blaurot. Ist in konz. Salzsäure schwer löslich; die Lösung gibt mit Wasser eine rotviolette Fällung. Löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure violett.

4-Brom-8-nitro-1-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 146691; *C.* **1903** II, 1351). — Braune Nadeln. F: 198°. Die Lösungen in Pyridin und Chloroform sind blaurot, die in konz. Schwefelsäure fast farblos. Gibt mit konz. Säuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_6O_4N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Suspension von 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 151512; *C.* **1904** I, 1677). — Rote Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, leicht löslich in heißem Pyridin und Nitrobenzol mit rotgelber Farbe. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb. Sie wird beim Erhitzen mit Borsäure auf 100° lebhaft violett; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist grün. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2-Brom-1-amino-4.5-dianilino-anthrachinon (S. 217); analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin.

2.4-Dinitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (s. u.) mit Schwefelsäure (66° Bé) auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). — Rote Flocken. Die Lösung in Pyridin ist orange. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) braunrot, in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit Borsäure rotviolett.

2.4-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon, 1-Dimethylamino-anthrachinon oder 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon oder 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure (42° Bé) auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Orangerote Krystalle. Die Lösungen in Eisessig oder Pyridin sind orange (B. & Co., D. R. P. 156759). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 2-Nitro-1-methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762).

Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{11}O_{12}N_5 = [C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2]_2NH$ [2]). *B.* Beim Erwärmen von Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit 95%iger Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 213501; *C.* **1909** II, 1100). — Orangefarbene Krystalle. Ziemlich schwer löslich in den indifferenten organischen Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in konz. Schwefelsäure (B. & Co.).

[2.4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{11}O_8N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Nitrierung von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan (S. 182), gelöst in Eisessig und Schwefelsäuremonohydrat, mit Salpetersäure (48° Bé) bei 45° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313.

[2]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ECKERT, STEINER, *M.* **35** [1914], 1140.

4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° Bé) (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Dunkle Nadeln. Schwer löslich in Eisessig mit roter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salzsäure blauer wird; die Lösung in Pyridin ist rot (B. & Co., D. R. P. 156759). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 160° bis zum Violettwerden der Schmelze 4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (S. 209); steigert man die Temperatur auf ca. 200° und erhitzt man, bis die Farbe der Schmelze grünblau geworden ist, so erhält man 1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217) (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762).

4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° Bé) bei 30—40° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Die Lösung in Pyridin ist blaurot; löst sich wenig in Eisessig mit roter Farbe; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wird die Lösung blauer (B. & Co., D. R. P. 156759). Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 4-Nitro-1-methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon (S. 214) und dann 4-Methylamino-1.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217) (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762).

4.8-Dinitro-1-äthylamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° Bé) bei 30° bis 40° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Rotbraune Nadeln. F: 253°. Blaurot löslich in Pyridin; unlöslich in Salzsäure.

2-Amino-anthrachinon und seine Derivate.

2-Amino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit überschüssiger alkal. Zinnchlorürlösung (KLIEGL, *B.* **38**, 295). Beim Erhitzen von 2-Nitro-anthrachinon mit wäßr. Schwefelammonium auf 100° (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4435). Beim Erhitzen von 2 g Anthrachinonsulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337) mit 25 ccm 25%igem Ammoniak auf 190° (v. PERGER, *B.* **12**, 1567; vgl. BOURCART, *B.* **12**, 1418; *Bl.* [2] **33**, 264). Man oxydiert 2-Acetamino-anthracen (Bd. XII, S. 1336) mit Chromsäure zu 2-Acetamino-anthrachinon und kocht dieses mit alkoh. Kali (LIEBERMANN, *A.* **212**, 61). Neben 1-Amino-anthrachinon aus 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328).

Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 302° (v. P.; LIE.). Sublimiert im Kohlendioxydstrom in roten Nadeln (v. P.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Benzol (BOUR.). Die Lösungen fluorescieren nicht (LIE.). Unlöslich in Alkalien (BOUR.). Liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisierte Salze, die durch Wasser völlig zerlegt werden (BOUR.). — 2-Amino-anthrachinon liefert beim Schmelzen mit Kali bei 150—200° Indanthren (Syst. No. 3632) und Alizarin (Bd. VIII, S. 439) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129845; *C.* **1902** I, 839; SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **36**, 3427; vgl. LIEBERMANN, *A.* **212**, 63). Wird 2-Amino-anthrachinon bei 200—300° mit Kali verschmolzen, so scheidet sich bei Luftzutritt zur wäßr. Lösung der Schmelze ein Gemisch aus Indanthren und einem anderen blauen Farbstoff, Indanthren B, aus (SCHOLL, BER., *B.* **36**, 3428; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 129845, 135407; *C.* **1902** I, 839; II, 1231). Indanthren wird zum Hauptprodukt der Reaktion, wenn die Kalischmelze bei Gegenwart von Oxydationsmitteln ausgeführt wird; Indanthren B wird Hauptprodukt, wenn die Kalischmelze bei niederer Temperatur und in Gegenwart von Reduktionsmitteln ausgeführt wird (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 135408; *C.* **1902** II, 1231). Wird die Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons bei 330—350° vorgenommen, so scheidet sich aus wäßr. Lösung der Schmelze bei Luftzutritt Flavanthren (Syst. No. 3611) aus (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 133686; *C.* **1902** II, 316). Indanthren und Flavanthren entstehen nebeneinander, wenn 2-Amino-anthrachinon mit sauren Oxydationsmitteln behandelt wird (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 139633, 141355; *C.* **1903** I, 747, 1198). 2-Amino-anthrachinon läßt sich auch durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 250—280° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136015; *C.* **1902** II, 1233) oder beim Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol in Flavanthren überführen (B. A. S. F., D. R. P. 138119; *C.* **1903** I, 210; SCHOLL, *B.* **40**, 1695). Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Nitrobenzol entsteht ein braunroter Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 206464; *C.* **1909** I, 1058). 2-Amino-anthrachinon liefert beim Behandeln mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei 20—30° 2 oder 3-Amino-anthron-(9) (S. 114) (BAYER & Co., D. R. P. 201542; *C.* **1908** II, 1218). Erwärmt man 2-Amino-anthrachinon mit Kupferpulver und 90%iger Schwefelsäure auf 90°, so erhält man einen braunen Küpenfarbstoff (Indanthrenbraun; vgl. *Schultz, Tab.* No. 867) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 190656; *C.* **1907** II, 2010). Beim Behandeln von 2-Amino-anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht 2-Amino-anthracen (Bd. XII, S. 1335) (ROEMER, *B.* **15**, 224). 2-Amino-anthrachinon liefert bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid x-Chlor-

2-amino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). Liefert mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom in indifferenten Lösungsmitteln oder in wäßr. Suspension 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158474; *C.* **1905** I, 844; vgl. SCHOLL, *B.* **40**, 1701). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,50) bei —10° 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221), mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 35—40° 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon und 3-Nitro-1-oxy-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4431; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69). 2-Amino-anthrachinon läßt sich durch Einw. von salpetriger Säure in siedendem Eisessig in 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) überführen (LIEBERMANN, *A.* **212**, 63). 2-Amino-anthrachinon gibt in siedendem Nitrobenzol mit p-Dibrom-benzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer 2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (s. u.) und N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylendiamin (S. 194) (LAUBÉ, *B.* **40**, 3564). 2-Amino-anthrachinon liefert bei der Einw. von Glycerin in konz. Schwefelsäure β-Benzanthronchinolin (Formel I) (Syst. No. 3193) (B. A. S. F., D. R. P. 171939; *C.* **1906** II, 573; BALLY, *B.* **38**, 194) und γ-Anthrachinonchinolin (Formel II) (Syst. No. 3228) (B. A. S. F., D. R. P. 171939; BALLY, SCHOLL, *B.* **44** [1911], 1657 Anm. 4). β-Benzanthronchinolin entsteht aus 2-Amino-anthrachinon auch bei der Einw. von Derivaten des Glycerins, wie Dichlorhydrin, in konz. Schwefelsäure bei 150° (B. A. S. F., D. R. P. 204354; *C.* **1909** I, 113). 2-Amino-anthrachinon gibt mit dem aus 2-Chlor-anthrachinon erhältlichen Chlor-benzanthron (Bd. VII, S. 519) einen orangefarbenen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364). Beim Erhitzen mit 1.5-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (S. 207) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). 2-Amino-anthrachinon gibt beim Kochen mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-succinamid (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; *C.* **1909** II, 83, 769).

I. II.

$C_{14}H_9O_2N + HCl$. Fast weiße Nadeln (ROEMER, *B.* **15**, 1792).

Funktionelle Derivate des 2-Amino-anthrachinons.

2-Methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit Methylamin in Pyridinlösung auf 170° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Aus 2-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 343) und Methylamin (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Hochrote Nadeln. Lösung in Chloroform orangegelb (B. & Co., D. R. P. 144634).

2-Dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit dem 12-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure 27—29 Minuten im Wasserbade auf 80° und oxydiert die in 100—150 Tle. Wasser gegossene Lösung des entstandenen 2-Dimethylamino-anthranols-(9) (S. 114) unter Erwärmen mit Eisenchlorid (auf 100 g Dimethylaminodiphenylmethancarbonsäure 350 ccm Eisenchlorid-Lösung, D: 1,30) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 206; vgl. Soc. St. Denis, D. R. P. 112297; *C.* **1900** II, 655). Beim Erhitzen von 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit konz. Schwefelsäure (H., G., *C. r.* **126**, 1544; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837; *C.* **1900** I, 1214; LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 312). — Rote Nadeln (aus Toluol) (H., G.), säulen- oder keilförmige Krystalle mit 1 H_2O (aus Eisessig) (L., S.). F: 181° (H., G., *C. r.* **126**, 1544), 180° (L., S.). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Äther (L., S.). Schwierig sublimierbar; gibt mit den Mineralsäuren farblose, durch Wasser leicht zersetzbare Salze (H., G., *Bl.* [3] **25**, 208). Färbt Wolle in saurem Bade orangefarben (Soc. St. D., D. R. P. 108837).

2-Diäthylamino-anthrachinon $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) bezw. 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) analog 2-Dimethylamino-anthrachinon (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1546; *Bl.* [3] **25**, 208; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837, 112297; *C.* **1900** I, 1213; **1900** II, 655). — Rote Nadeln, rote Blättchen (aus Toluol). F: 162° (H., G., *C. r.* **126**, 1546), 156° (H., G., *Bl.* [3] **25**, 208). In 1 Liter kalten Alkohols lösen sich etwa 4—5 g (Soc. St. D., D. R. P. 108837).

2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylendiamin (LAUBÉ, *B.* **40**, 3564). — Kugelige, scharlachrote Krystalle (aus Alkohol). F: 242°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol, sonst ziemlich leicht löslich mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.

2-Äthylbenzylamino-anthrachinon $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure bei 80° und Oxydation des entstehenden Anthranolderivats mit $FeCl_3$ (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 208; Soc. St. Denis, D. R. P. 114198; *C.* **1900** II, 884). Aus 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Schwefelsäure bei 175° (Soc. St. Denis, D. R. P. 114197; *C.* **1900** II, 883). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (H., G.). Sehr wenig löslich in Wasser (Soc. St. D., D. R. P. 114197). Liefert sehr leicht eine (wahrscheinlich in der Benzylgruppe substituierte) Sulfonsäure (H., G.).

2-Benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 2-Amino-anthrachinon mit Benzaldehyd 10 Minuten zum Sieden (KAUFLER, *C.* **1904** I, 289). — Gelbe bis braune Krystalle (aus Anisol). F: 185—187°. Leicht löslich in heißem Toluol, Anisol, Nitrobenzol, ziemlich in heißem Chloroform. — Wird durch Eisessig und Anilin schnell zersetzt, ebenso durch alkoh. Kali und durch Säuren.

2-[2-Nitro-benzalamino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* **1904** I, 289). — Orangegelbe Nadeln (aus Toluol). F: 216—218°. Sehr leicht löslich in heißem Anisol, Nitrobenzol, ziemlich in heißem Benzol, etwas in Äther, Alkohol.

2-[3-Nitro-benzalamino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* **1904** I, 289). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 245—246°. Löslichkeit wie bei der 2-Nitro-Verbindung.

2-[4-Nitro-benzalamino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* **1904** I, 289). — Braungelbe Nadeln (aus Toluol). F: 246—249°. Schwerer löslich als die 2- und 3-Nitro-Verbindung.

2-Salicylalamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Kochen von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) mit 2-Amino-anthrachinon (K., *C.* **1904** I, 289). — Gelbe Nadeln (aus Anisol). F: 229—231°.

2-[4-Oxy-benzalamino]-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Oxy-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* **1904** I, 289). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Erweicht bei 253—255°, schmilzt bei 258°.

[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin, asymm. Dianthrachinonylamin $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat, Kupferchlorid und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 174699; *C.* **1906** II, 1225); beim Erwärmen von 2-Amino-anthrachinon und 1-Nitro-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 201327; *C.* **1908** II, 997). — Dunkelbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, die Lösung wird auf Zusatz von Borsäure erst blau und beim Erwärmen violett (B. & Co., D. R. P. 178129; *C.* **1907** I, 774). — Liefert beim Nitrieren mit 95%iger Salpetersäure [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 196) (B. & Co., D. R. P. 178129; vgl. ECKERT, STEINER, *M.* **35** [1914], 1142). Die Nitrierung in Nitrobenzol durch Salpetersäure (48° Bé) bei 60—80° führt zu [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 196) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 186465; *C.* **1907** II, 866; ECKERT, STEINER, *M.* **35** [1914], 1141). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 100—130° entsteht ein ungebeizte Wolle in braunroten Tönen anfärbender Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 174699). Findet unter der Bezeichnung Algolorange (vgl. *Schultz, Tab.* No. 824) Verwendung als Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 208845; *C.* **1909** I, 1678).

Di-[anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337) und 2-Amino-anthrachinon, zweckmäßig in Gegenwart von Alkalicarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 216083; *C.* **1909** II, 1950). — Unlöslich in Alkohol, sehr wenig in Anilin, Nitrobenzol, Chinolin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird auf Zusatz von Formaldehyd olivfarben.

2-Acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-anthracen (Bd. XII, S. 1336) in siedendem Eisessig durch Hinzufügen einer konz.

wäßr. Lösung von Chromsäure (LIEBERMANN, A. 212, 61). Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (v. PERGER, B. 12, 1569). — Gelbe Krystalle. F: 257° (v. P.). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIE.). Löslich in Alkohol und Äther (v. P.). — Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid entsteht ein Produkt, das sich in Schwefelsäure rot mit einem Stich ins Violette löst (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 198048; C. **1908** I, 1866).

2-Diacetylamino-anthrachinon $C_{18}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Acetanhydrid auf 180° (SCHOLL, B. 40, 1702). Durch Erhitzen von 1.3-Dibrom-2-diacetylamino-anthrachinon mit Kupferpulver auf 180—200° (SCH.). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 258°.

2-Benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist hellgelb, in konz. Schwefelsäure gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-succinamid $C_{32}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019; C. **1909** II, 83). — Hellgelbes Pulver. Fast unlöslich in den organischen Lösungsmitteln; löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. **1910** I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

[Anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Chlorameisensäureäthylester in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. **1906** I, 1065). — Goldgelbe Blättchen. In organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{34}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben 2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (LAUBÉ, B. 40, 3565). — Dunkelbraunes Pulver. F: 300°. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe, unlöslich in Alkohol, Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau.

Substitutionsprodukte des 2-Amino-anthrachinons.

1-Chlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung von 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 199758; C. **1908** II, 461). — Rotbraune Krystalle. F: 234—236°.

1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 2-Amino-anthrachinon in Eisessig mit Essigsäureanhydrid, fügt nach erfolgter Acetylierung Natriumacetat hinzu und leitet bei 80—90° Chlor ein (B. A. S. F., D. R. P. 199758; C. **1908** II, 461). — Hellgelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Eisessig oder aus Alkohol). F: 240—241°.

[1-Chlor-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{12}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 2-Amino-anthrachinon mit Chlorameisensäureäthylester und chloriert das Reaktionsprodukt in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 90° (B. A. S. F., D. R. P. 199758; C. **1908** II, 461). — Hellgelbe Blättchen. F: 189—191°.

3-Chlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 200° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; C. **1904** I, 328). — F: 280—283°. Sublimierbar.

x-Chlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_{14}H_6O_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und Sulfurylchlorid (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 158951; C. **1905** I, 842). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). Die Lösung in Schwefelsäure (66° Bé) ist braungelb.

5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 10 g 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2)

(Syst. No. 1907) mit 240 g konz. Schwefelsäure $2^1/_2$—3 Stunden auf 92° (SEVERIN, *C. r.* **130**, 1406; vgl. *Bl.* [3] **25**, 499). — Bronzerote Nadeln (aus Benzol). F: 188°. Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Äther.

5.8 - Dichlor - 2 - diäthylamino - anthrachinon $C_{18}H_{15}O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der des 5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinons (S., *C. r.* **130**, 1406; vgl. *Bl.* [3] **25**, 499). — Bronzerote Nadeln (aus Benzol). F: 175°. Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Äther.

5.6.7.8-Tetrachlor-2-diäthylamino-anthrachinon $C_{18}H_{13}O_2NCl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure und Oxydation des entstehenden Anthranolderivats mit Eisenchlorid (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 748). — Dunkelrote Nadeln (aus Toluol). F: 144°. Löslich in Benzol, schwer löslich in den Alkoholen, leicht in Eisessig. Bildet ein grünes Sulfat, welches sich mit Wasser rasch zersetzt.

3-Brom-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Man nitriert die nicht näher beschriebene 4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2), reduziert die erhaltene Nitroverbindung zur Aminoverbindung und erhitzt diese mit konz. Schwefelsäure (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — F: 267—270°.

1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt 20 g 2-Amino-anthrachinon 9 Stunden mit 60 g Brom und 600 g Wasser und wäscht das Reaktionsprodukt mit Disulfitlösung und Wasser (SCHOLL, *B.* **40**, 1701; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 158474; *C.* **1905** I, 844). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: 239° (SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B. & Co., D. R. P. 158474). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol auf 150° die Verbindung $C_6H_4(CO)_2C_6HBr\langle{N \atop N}\rangle C_6HBr(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 167255; *C.* **1906** I, 881); beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 180° wird Dibrom-indanthren (Syst. No. 3632) erhalten (B. & Co., D. R. P. 158474, 167255; *Frdl.* **8**, 342; *C.* **1905** I, 844). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Kupferchlorid und gepulvertem Ätznatron auf 150° entsteht Dibrom-flavanthren (Syst. No. 3611) (B. & Co., D. R. P. 172733; *C.* **1906** II, 647). Gibt mit p-Toluidin 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 197) (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* **1907** II, 766).

1.3 - Dibrom - 2 - diacetylamino - anthrachinon $C_{18}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, *B.* **40**, 1701). — Gelbgrüne Krystalle. F: 202°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180—200° 2-Diacetylamino-anthrachinon.

5.8 - Dibrom - 2 - dimethylamino - anthrachinon $C_{16}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit Schwefelsäure (66° Bé) (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1276; *C.* **1907** I, 1119). — Rotbronzene Nadeln. F: 218°.

5.8 - Dibrom - 2 - diäthylamino - anthrachinon $C_{18}H_{15}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der des 5.8-Dibrom-2-dimethylamino-anthrachinons (SEVERIN, *C.* **1907** I, 1120). — Rote Nädelchen. F: 198°.

1-Nitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Rote Flocken. Leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure eine braune Lösung. Die Lösung in alkoh. Alkali ist braun.

[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin[1] $C_{28}H_{13}O_8N_3$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)]_2NH$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin, in Nitrobenzol suspendiert, und Salpetersäure (48° Bé) bei 60—80° (Bad. Anilin- und Sodaf., D.R.P. 186465; *C.* **1907** II, 866). — Ziegelrote Blättchen. Zersetzt sich bei 315° unter Verpuffung (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 186465). — Liefert bei der Reduktion, z. B. mit wäßr. Schwefelnatriumlösung, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin

I. (Strukturformel: CO, NH, NH, CO, CO, CO, NH_2) II. (Strukturformel: CO, CO, HN, NH, CO, C, HC, N, C·OH)

(S. 201) (B. A. S. F., D. R. P. 186465, 198025; *C.* **1907** II, 866; **1908** I, 1814). Beim Verschmelzen mit krystallisiertem Natriumsulfid und Ätznatron entsteht das Aminoindanthren der Formel I (Syst. No. 3774) (B. A. S. F., D. R. P. 186465, 198025). Gibt mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel in Gegenwart von Eisessig oder Essigsäureanhydrid die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3893) (B. A. S. F., D. R. P. 200015; *C.* **1908** II, 463).

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin[1] $C_{28}H_{12}O_{10}N_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin mit 95%iger Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 178129; *C.* **1907** I, 774). — Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in organischen indifferenten Lösungsmitteln. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) mit brauner Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Reduktionsmitteln einen grünen Küpenfarbstoff.

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(2)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10°, neben [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol, wobei sich die 3-Nitroverbindung zuerst ausscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen mit Borsäure orange, die Lösung in alkoh. Natronlauge orange.

3-Nitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). Beim Eintragen von 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) in eine Lösung von Phenol in Schwefelsäure (66° Bé) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230; SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4434). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 305—306°; ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in Xylol (SCHOLL, SCHN., EB.), schwer in Alkohol, Benzol (B. A. S. F., D. R. P. 148109) und Pyridin mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 167410). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, die in alkoh. Alkali kirschrot (B. & Co., D. R. P. 167410). — Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium entsteht 2.3-Diamino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 148109; SCHOLL, KAČER, *B.* **37**, 4531). 3-Nitro-2-amino-anthrachinon gibt bei der Diazotierung in mäßig verd. Schwefelsäure mit einem großen Überschuß von nitrosen Gasen und nachfolgender Behandlung mit Alkohol 2-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (SCHOLL, SCHN., EB.).

[3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan. — Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die in alkoh. Natronlauge orange (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065).

3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$, s. Syst. No. 2221.

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{14}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit 1-Amino-anthrachinon, Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

---

[1] Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ECKERT, STEINER, *M.* **35** [1914], 1141, 1142.

1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von [1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan mit Schwefelsäure (66° Bé) bei 80° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). Aus 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und Phenol in konz. Schwefelsäure (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4438). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 279—280°; leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol; die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot; sie wird beim Erwärmen mit Borsäure orangegelb; die Lösung in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) ist orangefarben (B. & Co.). — Wird durch wäßr. Schwefelammonium zu 1.2.3-Triamino-anthrachinon (S. 216) reduziert (SCHOLL, SCHN., E.). — Natriumsalz. Rot mit metallischem Oberflächenglanz; wasserempfindlich (SCHOLL, SCHN., E.).

[1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{11}O_8N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-urethan durch Nitrieren mit 95%iger Salpetersäure bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). — Die Lösung in Schwefelsäure fast farblos.

Diaminoderivate des Anthrachinons.

1.2-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

1.2-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) oder von 1-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 195) (BAYER & Co., D. R. P. 170562; *C.* **1906** II, 80; vgl. D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1066). — Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Xylol, löslich in Pyridin, Anilin und Chinolin mit roter bis rotvioletter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 170562). — Gibt bei der Kondensation mit o-Diketonen wie β-Naphthochinon, Anthrachinon-(1.2) oder Phenanthrenchinon Azine, die Farbstoffcharakter besitzen (B. & Co., D. R. P. 170562). Beim Erhitzen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit Alizarin in Phenol bei Gegenwart von Borsäure entsteht ein indanthrenartiger Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 178130; *C.* **1907** I, 775; SCHOLL, Privatmitteilung).

2-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 195) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* **1907** II, 766). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach bräunlich und wird auf Zusatz von Borsäure violett; die Lösung in Pyridin ist violettrot. — Gibt mit Formaldehyd die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3603).

[Strukturformel: CO, CO, NH, N, CH_3, CH_3]

3-Brom-2-amino-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (S. 195) und Anilin (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* **1907** II, 766). — Die Lösung in Pyridin ist rot, die in konz. Schwefelsäure grünlichblau, nach Zusatz von Borsäure blau. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat $C_6H_4(CO)_2C_6HBr{<}^{NH}_{N(CH_3)}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3603).

3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* **1907** II, 766). — Löst sich in konz. Schwefelsäure grünblau, nach Zusatz von Borsäure grünlichblau, in Pyridin rot. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat $C_6H_4(CO)_2C_6HBr{<}^{NH}_{N(CH_3)}{>}C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3603).

3-Brom-2-amino-1-α-naphthylamino-anthrachinon $C_{24}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und α-Naphthylamin (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* **1907** II, 766). — Die Lösung in Pyridin ist rot, die in konz. Schwefelsäure grünblau, nach Zusatz von Borsäure blau. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat $C_6H_4(CO)_2C_6HBr{<}^{NH}_{N(CH_3)}{>}C_{10}H_6$ (Syst. No. 3606).

1.4-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

1.4-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion des 4-Nitro-1-amino-anthrachinons (S. 187) in alkal. Lösung mit Schwefelnatrium (BAYER & Co., D. R. P. 135561; *C.* **1902** II, 1232; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 643). Aus 4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und Schwefelnatrium in wäßr. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). Durch Oxydation von 1.4-Diamino-

10-oxy-anthron-(9) (S. 242) mit Luft in siedendem Nitrobenzol oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200° (H. F., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). — Krystalle (aus Alkohol); F: 268° (N., W.). Etwas löslich in heißem Wasser mit violettroter Farbe, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Pyridin und Anilin (B. & Co., D. R. P. 135561), sehr leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol (N., W.). Die Lösung in verd. Salzsäure ist fast farblos; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett (B. & Co., D. R. P. 135561). — 1.4-Diamino-anthrachinon gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (H. F., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). Beim Bromieren von 1.4-Diamino-anthrachinon entsteht 2.3-Dibrom-1.4-diamino-anthrachinon (S. 203) (B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843). Beim Erhitzen mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure entsteht Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) (B. & Co., D. R. P. 135561). Beim Erhitzen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat unter Zusatz von Kaliumchlorat entsteht ein grüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175626; *C.* **1906** II, 1794). Beim Erhitzen mit Aceton und Natronlauge auf 125° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3492) (B. & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863). 1.4-Diamino-anthrachinon bildet mit p-Toluidin in Gegenwart von Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (H. F., D. R. P. 172464; *C.* **1906** II, 645). Erhitzt man 1.4-Diamino-anthrachinon mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Zinnchlorür, Borsäure und entwässertem Natriumacetat in 50%iger Essigsäure auf ca. 100°, so entsteht 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923); benutzt man statt der Essigsäure Phenol oder Glycerin als Lösungsmittel, so bildet sich 1.4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) (B. & Co., D. R. P. 172464).

1-Amino-4-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 187) (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310; vgl. GATTERMANN, *A.* **393** [1912], 160). — Beim Erhitzen mit Bernsteinsäurechlorid in Nitrobenzol auf 100° entsteht N.N'-Bis-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 201) (B. & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769).

1.4-Bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) durch Umsetzung mit Methylamin und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 209321; *C.* **1909** I, 1625). — Durch Sulfurierung in Gegenwart von Borsäure entsteht ein wasserlöslicher blauer Wollfarbstoff.

1-Amino-4-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) mit alkoh. Dimethylaminlösung im Autoklaven auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Nädelchen (aus saurer Lösung durch Ammoniak oder Soda). Die Lösung in Chloroform und in Eisessig ist violett, in Pyridin violettblau; die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos, wird aber beim Verdünnen mit Wasser blutrot.

1-Amino-4-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit Anilin und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). — Löst sich in Anilin mit blauer, in Pyridin mit violettblauer, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

1-Methylamino-4-anilino-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) durch Kochen mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). Durch Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit Chlorbenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 180—190° (B. & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Überführung in einen blauen Wollfarbstoff durch Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761.

1-Methylamino-4-[4-chlor-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit 1.4-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 203) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Die Lösung in Nitrobenzol ist blaugrün, die in konz. Schwefelsäure grünlichblau, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

1-Methylamino-4-[4-nitro-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200° (B. & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, auch bei Zusatz von Borsäure, die in Nitrobenzol grün.

1.4-Dianilino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus gleichen Teilen Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431), Anilin und Eisessig unter Zusatz von wasserfreier Borsäure bei 120—125° (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 140). — Dunkle kupferglänzende Krystalle (aus Eisessig). F: 218°. Sehr wenig löslich in Alkohol; leichter löslich in Chloroform und in Eisessig mit reinblauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe und rotem Dichroismus; unlöslich in Alkali.

1.4-Bis-[4-chlor-anilino]-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit 1.4-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 203) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200—210° (BAYER & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, auch bei Zusatz von Borsäure, die in Nitrobenzol blaugrün gefärbt.

1.4-Bis-[4-nitro-anilino]-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_6N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon und 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465). — Die Lösung in Nitrobenzol ist gelblichgrün, die in konz. Schwefelsäure blaugrün, auch nach Zusatz von Borsäure.

1-Methylamino-4-o-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) und o-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). — Gibt bei der Sulfurierung einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761).

1.4-Di-o-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit überschüssigem o-Toluidin in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreier Borsäure unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *C.* **1908** I, 2178). — Dunkelblaue Nädelchen (aus Eisessig). F: 223°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit grünblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dichroitisch (grüngrau und rot).

1.4-Di-m-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit überschüssigem m-Toluidin in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreier Borsäure unter Luftzutritt (G., *C.* **1908** I, 2179). — Dunkelblaue Nädelchen (aus Eisessig). F: 183°.

1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit p-Toluidin und Borsäure auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) mit p-Toluidin auf 190° (B. & Co., D. R. P. 125578; *C.* **1901** II, 1188), glatter durch Erhitzen von 4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon mit p-Toluidin und Verseifen des entstandenen 1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinons durch Erwärmen mit Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 148767; *C.* **1904** I, 556). — Dunkelblaue Krystalle. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Anilin mit rein blauer Farbe, schwerer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett (B. & Co., D. R. P. 125666). — Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat findet Methylierung und Sulfurierung statt, wobei ein grünstichigblauer Wollfarbstoff entsteht (Höchster Farbw., D. R. P. 174131; *C.* **1906** II, 987).

1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92) oder aus 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 187) (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762) durch Erhitzen mit p-Toluidin. Durch Erhitzen von 10 Tln. 4-Dimethylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) mit 100 Tln. p-Toluidin und 5 Tln. Borsäure auf 180—200° (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 680). Neben einer geringen Menge 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (s. u.) beim Erhitzen von 10 Tln. 4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 183) mit 100 Tln. p-Toluidin auf 180° (B. & Co., D. R. P. 139581). — Dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Chloroform und in Pyridin mit grünlichblauer Farbe, etwas schwerer löslich in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 159129). Leicht löslich mit blauroter Farbe in einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. rauchender Salzsäure, schwer mit violettroter Farbe in konz. Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlich schieferblauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 139581). Die Sulfurierung liefert einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761).

1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon, Chinizaringrün $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit p-Toluidin auf 190° (BAYER & Co., D.R.P. 125698; *C.* **1901** II, 1190). Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126803; *C.* **1902** I, 86).

Durch Erhitzen von 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat auf 180—190° (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit p-Toluidin auf 160—180° (B. & Co., D. R. P. 205881). Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure bei Luftzutritt (B. & Co., D. R. P. 91149; *Frdl.* **4**, 315; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339; GRANDMOUGIN, *C.* **1908** I, 2179) oder bei Zusatz von Chinizarin (B. & Co., D. R. P. 91150; *Frdl.* **4**, 316). Beim Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit p-Toluidin auf 130—140° in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 308). Durch Erhitzen von Chinizarindimethyläther oder -diäthyläther (Bd. VIII, S. 452) mit p-Toluidin zum Sieden (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). Durch Erhitzen von 1-Methoxy-4-phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 452) mit p-Toluidin auf 180—190° (B. & Co., D. R. P. 205881). Entsteht in geringer Menge neben viel 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199), beim Erhitzen von 10 Tln. 4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 183) mit 100 Tln. p-Toluidin auf 180° (B. & Co., D. R. P. 139581; *Frdl.* **7**, 208). Aus 1.4-Diamino-anthrachinon und p-Toluidin in Gegenwart von Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 172464; *C.* **1906** II, 645). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (F., SCH., *C.* **1904** II, 339; GR.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol (F., SCH., *C.* **1904** II, 339). Löst sich in Anilin mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 86150; GR.). — Liefert mit $70^0/_0$iger Schwefelsäure bei 140—150° die Verbindung $C_{28}H_{20}ON_2$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 79). Wird bei 70—80° von Schwefelsäuremonohydrat in 1-p-Toluidino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923), von schwach rauchender Schwefelsäure in 1.4-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarincyaningrün, Syst. No. 1923) verwandelt (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** I, 101; II, 339; vgl. B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 326; R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1269).

CH_3 · N · C · CO · $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-Amino-4-[asymm.-m-xylidino]-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon mit asymm. m-Xylidin und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). — Löst sich in Anilin mit violetter, in Pyridin mit rotvioletter, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

1.4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) oder dessen Leukoverbindung und 1-Brom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) in Nitrobenzollösung in Gegenwart von Kupferacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 208969; *C.* **1909** I, 1624). — Schieferschwarzes krystallinisches Pulver. In verd. Säuren und Alkalien unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün und wird beim Erhitzen lehmfarben. — Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht ein brauner Küpenfarbstoff.

1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon (S. 187) durch Erhitzen mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 148767; *C.* **1904** I, 556). — Dunkelviolette Nadeln (aus Pyridin). F: 193°. Die Lösung in Pyridin, Aceton und Chloroform ist violett. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199).

1.4-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 643). — Rotgelbe Nadeln. F: 271° (N., W.). — Beim Erhitzen mit fein gepulvertem Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3543) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* **1908** II, 1658; I. G. Farbenind., Privatmitteilung).

OH · C · HC · N · HC · N · C · OH

1.4-Bis-chloracetamino-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Gelbbraune Prismen. Die Lösung in Pyridin ist orangegelb, die in konz. Schwefelsäure gelblich. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) entsteht das 1.4-Bis-{[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino}-anthrachinon (S. 201).

1-Amino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Rostrotes Krystallmehl. Die Lösung in Pyridin ist orange, die in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt und wird auf Zusatz von Borsäure violettrot mit roter Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 194253; *C.* **1908** I, 1013). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 194253; vgl. D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571).

1-Dimethylamino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[N(CH_3)_2]\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von — nicht näher beschriebenem — 1-Methylamino-4-dimethylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Rote Blättchen. Löst sich in Pyridin mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. — Beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427).

1-p-Toluidino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{24}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Granatrote Krystalle. Löst sich in Pyridin mit roter, in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe. — Beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427).

1-Amino-4-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.4-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist violettrot; konz. Schwefelsäure löst schmutzigrot.

1-Methylamino-4-benzamino-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist blauviolett; konz. Schwefelsäure löst schmutzigrot.

1.4-Bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.4-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist orange; konz. Schwefelsäure löst blutrot.

N.N'-Bis-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{34}H_{26}O_6N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-4-[methylamino]-anthrachinon (S. 198) in Nitrobenzol mit Bernsteinsäurechlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (B. & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt.

1.4-Bis-{[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino}-anthrachinon, 1.4-Bis-{S-[anthrachinonyl-(1)]-thioglykoloylamino}-anthrachinon $C_{46}H_{26}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) mit 1.4-Bis-chloracetamino-anthrachinon (S. 200) in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

1.4-Bis-[4-diäthylamino-anilino]-anthrachinon $C_{34}H_{36}O_2N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man setzt Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75) in heißem Eisessig in Gegenwart von wasserfreier Borsäure im Kohlendioxydstrom um und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus siedendem Eisessig und Alkohol an der Luft (GRANDMOUGIN, *C.* **1908** I, 2179). — Fast schwarze Nadeln (aus siedendem Eisessig + Alkohol). F: 234—235°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit blauer Farbe.

[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)]_2NH$. *B.* Bei der Reduktion von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-

anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 196) mit verd. Schwefelnatriumlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. *186465*, *198025*; *C.* **1907** II, 866; **1908** I, 1814). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure entsteht die Verbindung der Formel I bezw. II (Syst. No. 3893) (B. A. S. F., D. R. P. 198025).

2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Cl_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Chlorierung von 1.4-Diamino-anthrachinon mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313). — Metallglänzende Prismen. Löslich in Pyridin mit violettblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure bei Zusatz von Borsäure mit violetter Farbe (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferstaub in Gegenwart von Natriumacetat und Naphthalin das Dichlordiaminoindanthren $C_6H_4(CO)_2C_6Cl(NH_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6Cl(NH_2)(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3774) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 193121; *C.* **1908** I, 573).

2-Brom-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313). — Dunkelviolettes Krystallpulver. Löslich in Pyridin mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure bei Zusatz von Borsäure beim Erwärmen mit violetter Farbe (B. & Co., D. R. P. 268592). Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht das Diaminoindanthren $C_6H_4(CO)_2C_6H(NH_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6H(NH_2)(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843).

2-Brom-1-amino-4-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; *C.* **1901** II, 1374; vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). — Die Lösungen in Anilin, Pyridin und Chloroform sind rötlichblau, die in konz. Schwefelsäure ist blau (B. & Co.).

2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126392; *C.* **1901** II, 1374; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). — Dunkelviolette, metallglänzende Blätter (aus Eisessig). F: 226° (B. & Co., D. R. P. 126392), 212° (F., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 2-Brom-1-amino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarinreinblau, Syst. No. 1923) (B. & Co., D. R. P. 126392; F., SCH.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 150—160° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 79). Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht das Di-p-toluidino-indanthren $C_6H_4(CO)_2C_6H(NH\cdot C_7H_7)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6H(NH\cdot C_7H_7)(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* **1905** I, 843).

2-Brom-4-anilino-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{27}H_{19}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon durch Erhitzen mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 126392; *C.* **1901** II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösung in Anilin ist blaugrün, die Lösungen in Pyridin, Chloroform sowie die in konz. Schwefelsäure sind grünlichblau (B. & Co., D. R. P. 126392).

2-Brom-1-anilino-4-p-toluidino-anthrachinon $C_{27}H_{19}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man stellt durch Bromieren von 1-Anilino-anthrachinon 2.4-Di-

brom-1-anilino-anthrachinon dar (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 115048; C. **1900** II, 1093) und erhitzt dieses mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; C. **1901** II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösung in Anilin ist grün, die in Pyridin und die in Chloroform blaugrün, die in konz. Schwefelsäure blau (B. & Co., D. R. P. 126392).

2-Brom-1.4-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{21}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man stellt durch Einw. von Brom auf 1-p-Toluidino-anthrachinon in Eisessig 2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon dar (BAYER & Co., D. R. P. 115048; C. **1900** II, 1093) und erhitzt es mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126392; C. **1901** II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Blaue Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 210°; löslich in Anilin mit blaugrüner, in Pyridin und in Chloroform mit grünlichblauer, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 126392). Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung tritt unter Violettwerden Sulfurierung ein, wobei ein grüner Farbstoff entsteht (B. & Co., D. R. P. 126392).

2-Brom-1-amino-4-[asymm.-m-xylidino]-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit asymm. m-Xylidin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; C. **1901** II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösungen in Anilin, Pyridin und Chloroform sind blau, die in konz. Schwefelsäure ist grünblau (B. & Co., D. R. P. 126392).

2.3-Dibrom-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 158287; C. **1905** I, 843). — Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht Dibromdiaminoindanthren $C_6H_4(CO)_2C_6Br(NH_2){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}}{>}C_6Br(NH_2)(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3774).

2-Nitro-1-methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. 2.4-Dinitro-1-[methyl-amino-anthrachinon mit 100 Tln. p-Toluidin, bis die Schmelze rein grüne Farbe angenommen hat (BAYER & Co., D. R. P. 165139; C. **1905** II, 1762). — Dunkelgrüne Nadeln. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit rein grüner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1.5-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

1.5-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung (MÖLLER, *Z. El. Ch.* **7**, 798; **10**, 227). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Reduktion mit Zinnoxydulkalilösung (ROEMER, *B.* **16**, 366), mit Natriumsulfidlösung (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638) oder mit Phenylhydrazin (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2941). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit wäßr. Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; C. **1907** I, 1652). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 180° (B. & Co., D. R. P. 165728; C. **1906** I, 516). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 319° (N., W.). Sublimiert in metallglänzenden, tiefroten Nadeln (ROE.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol (ROE.). Fast farblos löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar (ROE.). Löst sich in der Wärme in oxalsäurehaltigem Wasser; scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert ab (N., W.). — Oxydiert man 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure (60° Bé) mit Braunstein bei 30—40°, so erhält man 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon (S. 289) und 4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon (S. 297) (B. & Co., D. R. P. 106034; C. **1900** I, 739). Durch Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von krystallisierter Borsäure auf 260° bis 270° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR; Bd. VIII, S. 569) (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit Sulfurylchlorid in benzolischer Suspension auf dem Wasserbade 2.4.6.8-Tetrachlor-1.5-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; C. **1905** I, 842). Über die Einw. von Chlor auf 1.5-Diamino-anthrachinon vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; C. **1899** II, 1038; B. A. S. F., D. R. P. 120898, 125094, 137074; C. **1901** I, 1255; II, 1137; **1903** I, 111. Über die Einw. von Aminen auf die hierbei erhaltenen chlorhaltigen Produkte vgl. B. A. S. F., D. R. P. 120898; C. **1901** I, 1255. Läßt man 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon in einem geschlossenen Raum neben 27 ccm Brom stehen, so bildet sich ein braunes Produkt, das beim Digerieren mit Natriumdisulfitlösung 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon, bei Behandlung mit Wasser aber 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon liefert (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **37**, 4182; vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; C. **1899** II, 1038). Durch Behandlung von 50 g 1.5-Diamino-anthrachinon, suspendiert

in Eisessig, mit 35 ccm Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Digerieren des hierbei erhaltenen Produktes mit Disulfitlauge erhält man 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (SCHO., BE.; B. A. S. F., D. R. P. 128573; *C.* **1902** I, 550). Bei Zusatz von 30 Tln. Brom zu 10 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon, gelöst in siedendem Eisessig, entsteht 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (SCHO., BE.; B. A. S. F., D. R. P. 137783; *C.* **1903 I**, 112). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 115° 1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure (B. A. S. F., D. R. P. 108873, 128196; *C.* **1900** I, 1214; **1902 I**, 507). Diese 1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure wird beim Behandeln mit Brom in wäßr. Lösung in 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon übergeführt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114840; *C.* **1900** II, 1092; vgl. SCHO., BE., *B.* **37**, 4183); wird die 1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure in dem Sulfurierungsgemisch — also beim Ausschluß von Wasser — unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Brom behandelt, so tritt Bromierung ein, indem die Sulfogruppen ganz oder teilweise erhalten bleiben (B. A. S. F., D. R. P. 128196; *C.* **1902** I, 507). Über Sulfurierung der Halogenierungsprodukte des 1.5-Diamino-anthrachinons vgl. B. A. S. F., D. R. P. 110768, 110769; *C.* **1900** II, 509, 510. 1.5-Diamino-anthrachinon gibt, in Schwefelsäure mit Natriumnitrit behandelt, Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat (Syst. No. 2200) (KAČER, SCHOLL, *B.* **37**, 4186). Kuppelung von diazotiertem 1.5-Diamino-anthrachinon mit Naphtholsulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 152661; *C.* **1904** II, 272. Durch Behandlung von 1.5-Diamino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit und Kochen der erhaltenen Diazoniumsalzlösung entsteht 1.5-Dioxy-anthrachinon (Anthrarufin; Bd. VIII, S. 453) (ROEMER, *B.* **16**, 369). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert bei der Einw. beschränkter Salpetersäuremengen ein Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon und 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 211) (B. A. S. F., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69). Gibt beim Eintragen in überschüssige farblose Salpetersäure (D: 1,52) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4446) oder beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in überschüssige rauchende Salpetersäure (B. A. S. F., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69) 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221). Überführung des 1.5-Diamino-anthrachinons in einen chromgebeizte Wolle bläulichviolett färbenden Farbstoff durch Behandlung des Sulfurierungsgemisches mit Salpeterschwefelsäure: B. A. S. F., D. R. P. 108873; *C.* **1900** I, 1214. Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd auf 200° entsteht ein grauer Küpenfarbstoff (Indanthrengrau; vgl. *Schultz, Tab.* No. 848) (B. A. S. F., D. R. P. 157685; *C.* **1905** I, 483). — Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat, zweckmäßig in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat entsteht ein blaugrüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175626; *C.* **1906** II, 1794) 1.5-Diamino-anthrachinon gibt mit 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoh. Lösung eine Verbindung (metallglänzende Krystalle, löslich in Alkohol mit roter, in Anilin mit gelbroter Farbe, in Nitrobenzol mit rotgelber Farbe; unlöslich in Ammoniak und Natronlauge; unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe) (B. A. S. F., D. R. P. 123745; *C.* **1901** II, 670), die beim Erhitzen mit Ätzkali auf 170° einen braunen Küpenfarbstoff (Indanthrenmarron; vgl. *Schultz, Tab.* No. 845) liefert (B. A. S. F., D. R. P. 160814; *C.* **1905** II, 283). Läßt man auf 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure (66° Bé) Formaldehydlösung einwirken, so erhält man 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). Bei gelindem Erwärmen von 1.5-Diamino-anthrachinon in wäßr. Suspension mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in Gegenwart von Salzsäure entsteht die Verbindung $(HO_3S)CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$ (S. 206) (B. & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 651). Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat in Naphthalin oder Nitrobenzol erhält man 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (Indanthrenbordeaux B; vgl. *Schultz, Tab.* No. 828) (B. & Co., D. R. P. 184905; *C.* **1907** II, 767). Beim Erhitzen mit 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat entsteht 1.5-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Beim Erhitzen mit 6-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda in Nitrobenzol erhält man 1.5-Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (S. 273) (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). 1.5-Diamino-anthrachinon kondensiert sich mit Bernsteinsäure oder Succinylchlorid in Nitrobenzol unter Bildung von gelben bis orangefarbenen Küpenfarbstoffen (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; *C.* **1909** II, 83, 769). Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Urethan in Nitrobenzol in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4147) (Höchster Farbw., D. R. P. 205035; *C.* **1909** I, 327). Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda entsteht 1.5-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 216280).

Funktionelle Derivate des 1.5-Diamino-anthrachinons.

1-Amino-5-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Methylamin (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 72). — Liefert beim Erhitzen mit Succinylchlorid in Nitrobenzol auf 100° N.N'-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 208) (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769).

1.5-Bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-, 1.5-Dibrom- oder 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 787, 789, 793) und überschüssigem Methylamin, gelöst in Pyridin, bei energischer Einw. (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Aus 1.5-Diphenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 454) und analogen Aryläthern durch Erhitzen mit Methylamin, gelöst in Pyridin, auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 158531, 165728; C. **1905** I, 1517; **1906** I, 516). Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) mit wäßr. Methylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 150—170° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 72). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) oder deren Salzen durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung unter Druck auf 190° (R. E. SCH., *B.* **37**, 70; B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). Beim Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) mit Methylamin in Pyridin im Autoklaven auf 130—150° (B. & Co., D. R. P. 158531, 165728). Beim Erhitzen von 5-[Methylamino]-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Methylamin auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 164293; *C.* **1905** II, 1700). Durch Einw. von Formaldehydlösung auf 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure (66° Bé) (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). — Goldglänzende Nadeln. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot; die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie gibt beim Verdünnen einen roten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 866, 871. Liefert beim Erhitzen mit der doppelten bis fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 1.5-Bis-[acetylmethylamino]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571).

1.5-Bis-dimethylamino-anthrachinon $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit überschüssiger alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). Durch Erhitzen des aus Thio-p-kresol (Bd. VI, S. 416) und 1.5-Dinitro-anthrachinon erhaltenen, nicht näher beschriebenen 5-Nitro-1-p-tolylthio-anthrachinons mit Dimethylamin in Pyridin auf 130—140° (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). — Braune Tafeln mit grünen Oberflächen. Die Lösung in Chloroform ist orangerot, in Eisessig violett, in verd. Salzsäure und konz. Schwefelsäure farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 866, 871.

1-Dimethylamino-5-anilino-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-anilino-anthrachinon (S. 188) mit alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136778; *C.* **1902** II, 1375). — Die Lösung in Chloroform ist bläulich rot, in Eisessig rotviolett. Die Lösung in konz. Salzsäure ist wenig intensiv violett; sie wird beim Verdünnen mit Wasser intensiv violett. Die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist schieferblau.

1.5-Dianilino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) beim Erhitzen mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit überschüssigem Anilin, bis die anfangs stürmische Reaktion beendigt ist (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 106227; *C.* **1900** I, 739; vgl. ROEMER, *B.* **16**, 365; KAUFLER, *C.* **1903** I, 721). — Cantharidenglänzende Nadeln. F: 238—240° (B. A. S. F., D. R. P. 106227). — Einw. von Halogenen auf 1.5-Dianilino-anthrachinon: B. A. S. F., D. R. P. 106227. Einw. von aromatischen Aminen auf die Halogenierungsprodukte des 1.5-Dianilino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 109261; *C.* **1900** I, 1216. Überführung von 1.5-Dianilino-anthrachinon in violettrot bis rot färbende Farbstoffe durch Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 108274; *C.* **1900** I, 1080. Einw. von Halogen auf diese Farbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 113292; *C.* **1900** II, 654. Sulfurierung von Halogenierungsprodukten des 1.5-Dianilino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 113934; *C.* **1900** II, 796. Einw. von Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure auf 1.5-Dianilino-anthrachinon: B. A. S. F., D. R. P. 111866; *C.* **1900** II, 649; vgl. D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69.

1-Methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon oder 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon mit p-Toluidin auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 679). — Nadeln (aus Pyridin und Methylalkohol). F: 199°. Löst sich blaurot in Chloroform. Unlöslich in konz. Salzsäure; die schwach gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit Borsäure violett.

1-Dimethylamino-5-p-toluidino-anthrachinon $C_{23}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon mit alkoh. Dimethylaminlösung unter Rückfluß (B. & Co., D. R. P. 136778; *C.* **1902** II, 1375). — Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist bläulich rot, die Lösung in Eisessig violett. In konz. Salzsäure mit schwach violetter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauvioletter krystallinischer Niederschlag. Die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist graublau.

1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) beim Erhitzen mit p-Toluidin (Bayer & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit überschüssigem p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 106227; *C.* **1900** I, 739; vgl. Kaufler, *C.* **1903** I, 721). Aus 1.5-Diphenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 454) durch Erhitzen mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit p-Toluidin auf etwa 170° (B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). — Krystalle (aus Pyridin). Fast unlöslich in Aceton; die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure blaugrün; eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach violettblau (B. & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1373). Einw. von Halogenen auf 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 106227. Einw. von aromatischen Aminen auf die Halogenierungsprodukte des 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 109261; *C.* **1900** I, 1216. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) auf ca. 80—100° 1.5-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) (B. A. S. F., D. R. P. 108274; vgl. R. Meyer, *B.* **53** [1920], 1266, 1269). Sulfurierung von Halogenierungsprodukten des 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 113934; *C.* **1900** II, 796. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon läßt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure von 42° Bé in Eisessig auf 80° in ein Dinitroderivat überführen, welches bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in einen grünen Wollfarbstoff übergeht (B. & Co., D. R. P. 142512; *C.* **1903** II, 84). Einw. von Salpetersäure von 40° Bé bei 10°: B. A. S. F., D. R. P. 111866; *C.* **1900** II, 649; vgl. D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon läßt sich durch wasserentziehende Mittel (z. B. geschmolzene Phosphorsäure bei 200°) in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3498) überführen (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 79).

1-Methylamino-5-benzylamino-anthrachinon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim gelinden Sieden von 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Benzylamin, gelöst in Pyridin (Bayer & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Rotbraune Krystalle. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot; die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein roter Niederschlag.

Verbindung aus 1.5-Diamino-anthrachinon, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 = (HO_3S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Diamino-anthrachinon in Wasser mit Formaldehydlösung und Natriumdisulfitlösung in Gegenwart von Salzsäure auf ca. 50—60° (Bayer & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 651). — Färbt Wolle in saurem Bade rot (B. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (B. & Co.). Durch Einw. von Chlor oder Brom bezw. halogenentwickelnden Substanzen entstehen Halogenderivate, welche Wolle in saurem Bade orangerot färben (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120265; *C.* **1901** I, 1129). Diese Halogenderivate geben mit aromatischen Aminen, insbesondere p-Toluidin und Anilin, Kondensationsprodukte, deren Sulfonsäuren ungebeizte und chromgebeizte Wolle in blauen bis blaugrünen Tönen anfärben (B. A. S. F., D. R. P. 120266; *Frdl.* **6**, 397; *C.* **1901** I, 1129). — $Na_2C_{16}H_{12}O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Braunrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe (B. & Co.).

N.N'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-{Bz1-amino-[1.9-benzanthron-(10)]} $C_{48}H_{26}O_4N_2 = O{:}C_{17}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{17}H_9{:}O$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) und Bz1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)] (S. 123) (Bayer & Co., D. R. P. 200014; *C.* **1908** II, 364). — Sehr wenig löslich in heißem Pyridin mit schwach brauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, in heißer konz., mit Borsäure versetzter Schwefelsäure blaurot.

1.5-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{20}O_{10}N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5,5 kg 1.5-Diamino-anthrachinon in 100 kg Nitrobenzol mit 14,7 kg 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) in Gegenwart von 5 kg Natriumacetat und 1 kg Kupferchlorid

am Rückflußkühler (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). — Violettbraune Nadeln. Löst sich in warmem Nitrobenzol mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit gelber, bei Gegenwart von Borsäure mit grauer Farbe.

1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 11,5 kg 1.5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in 150 kg Nitrobenzol mit 18 kg 2-Amino-anthrachinon (S. 191) in Gegenwart von 10 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferacetat (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. 1.5-Diamino-anthrachinon in Naphthalin oder Nitrobenzol in Gegenwart von Natrium-acetat, Kupferchlorür oder -chlorid (B. & Co., D. R. P. 184905; *C.* **1907** II, 767). — Braune Nadeln. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 184905), löslich in warmem Nitrobenzol mit braungelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 162824); unlöslich in Alkalien und Salzsäure; die Lösung in Schwefelsäure (66° Bé) ist grün, beim Erwärmen grünblau (B. & Co., D. R. P. 184905). — Findet Verwendung als Küpenfarbstoff (Indanthrenbordeaux B; vgl. *Schultz, Tab.* No. 828).

1.5-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 127780; *C.* **1902** I, 337) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ROEMER, *B.* **16**, 368). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 317° (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig; unlöslich in kalter Salzsäure (R.). — Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift, sehr schwer durch Kalilauge (R.).

1-Amino-5-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Braunrotes Krystallmehl. Die Lösung in Pyridin ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos, sie wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett mit roter Fluorescenz (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C.* **1908** I, 1013).

1.5-Bis-[acetylmethylamino]-anthrachinon $C_{20}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)(CH_3)N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 205) mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571). — Orangegelbe Krystalle. Die Lösungen in Pyridin und in konz. Schwefelsäure sind gelb. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3602) (B. & Co.; I. G. Farbenind., Privatmitteilung.

1-Amino-5-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.5-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* **9**, 1198). — Die Lösung in Pyridin ist orange; konz. Schwefelsäure löst gelb. Färbt Baumwolle rot.

1-Methylamino-5-benzamino-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* **9**, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist rot; konz. Schwefelsäure löst gelboliv. Färbt Baumwolle bordeaux.

1-Dimethylamino-5-benzamino-anthrachinon $C_{23}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das nicht näher beschriebene 1-Amino-5-dimethylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* **9**, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist rot; konz. Schwefelsäure löst gelb. Färbt Baumwolle rot.

1-p-Toluidino-5-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das nicht näher beschriebene 1-Amino-5-p-toluidino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* **9**, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist bläulich rot; konz. Schwefelsäure löst oliv. Färbt Baumwolle braun.

1.5-Bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol (N., W.). — Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht 4.8-Bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon (S. 275) (BAYER & Co., D. R. P. 213500; *C.* **1909** II, 1514). 1.5-Bis-benzamino-anthrachinon findet als gelber Küpenfarbstoff Verwendung (Algolgelb R; *Schultz, Tab.* No. 817) (B. & Co., D. R. P. 213473; *C.* **1909** II, 1391).

[Anthrachinonylen - (1.5)] - bis - oxamidsäure $C_{18}H_{10}O_8N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit der 4 bezw. 5-fachen Menge krystallisierter Oxalsäure auf 100—160° (Höchster Farbw., D.R.P. 158076; *C.* **1905** I, 634; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 643). — Gelbes Pulver. Enthält, bei 120° getrocknet, noch $2H_2O$, wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° wasserfrei; rötet sich bei 250°, zersetzt sich bei ca. 300° (N., W.). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus heißem Wasser). Die Lösung in Wasser ist gelb (H. F.). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Die Lösung in Wasser ist gelb (H. F.).

N.N'-Bis - [5 - methylamino - anthrachinonyl - (1)] - succinamid $C_{34}H_{26}O_6N_4 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon (S. 205) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1.5 - Bis - carbäthoxyamino - anthrachinon, [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan $C_{20}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf 1.5-Diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). Durch Behandlung von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Phosgen und Einwirkung von Alkohol auf das Reaktionsprodukt (B. & Co., D. R. P. 167410). — Löst man 5 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in 50 kg konz. Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit 10 l Nitriersäure, enthaltend 2 kg HNO_3, bei ca. 10°, so erhält man [2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 210), neben (nicht näher beschriebenem) [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (B. & Co., D. R. P. 167410). Behandelt man die Lösung von 10 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in 25 kg Eisessig und 100 kg Schwefelsäuremonohydrat bei 45° mit 10 kg Salpetersäure von 48° Bé, so erhält man [2.4.6.8-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (B. & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468).

1.5-Dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

Substitutionsprodukte des 1.5-Diamino-anthrachinons.

4.8 - Dichlor - 1.5 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B.* Man verseift die zugehörige Diacetylverbindung (s. u.) durch Lösen in Schwefelsäure und Zusatz von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461). — Rote, grünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol).

4.8 - Dichlor - 1.5 - bis - acetamino - anthrachinon $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 1.5-Bis-acetamino-anthrachinon in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (B. A. S. F., D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°.

4.8 - Dichlor - 1.5 - bis - benzamino - anthrachinon $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rot.

[4.8-Dichlor-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan $C_{20}H_{16}O_6N_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 80—90° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol).

2.4.6.8 - Tetrachlor - 1.5 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Cl_4 = H_2N \cdot C_6HCl_2(CO)_2C_6HCl_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon in benzolischer Suspension und Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig, schwer in kaltem Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist oliv.

2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4681. — *B.* Man läßt 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon neben einer 27 ccm Brom enthaltenden Schale unter einer Glasglocke stehen und digeriert nach Verschwinden des Broms das braune Reaktionsprodukt mit Natriumdisulfitlösung (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **37**, 4182). Durch Einw. von 35 ccm Brom auf die

Suspension von 50 g 1.5-Diamino-anthrachinon in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und kurzes Digerieren des Reaktionsproduktes mit Natriumdisulfitlösung (SCHOLL, BE.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128573; *C.* **1902** I, 550). — Stahlblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 274° (B. A. S. F., D. R. P. 128573; SCHOLL, BE.). Ziemlich leicht löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure (SCHOLL, BE.). — Liefert mit 2 Mol.-Gew. Salpeter in konz. Schwefelsäure 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4444). Gibt auch mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung zunächst 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon, mit überschüssiger Salpetersäure aber 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69; SCHOLL, SCHN., E.; SCHOLL, KR.). Liefert durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure und Einw. von anhydridhaltiger Schwefelsäure auf das Reaktionsprodukt einen violetten Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 128573).

2.6-Dibrom-1.5-bis-diacetylamino-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_6N_2Br_2 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **37**, 4183). — Gelbe prismatische Nädelchen. Verkohlt oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. In konz. Salpetersäure bei 0° ohne Nitrierung löslich.

4.8-Dibrom-1.5-bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Suspension von 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 205) in Pyridin mit Brom (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Rotbraune Nadeln mit Messingglanz. Die Lösung in Pyridin ist blaurot; löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure grünlichgelb (B. & Co., D. R. P. 164791). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin und Natriumacetat auf 180—190° entsteht 1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92; vgl. D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761).

4.8-Dibrom-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man löst 1.5-Bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 205) in Salzsäure, läßt in der Kälte Brom-Eisessig-Lösung einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumdisulfitlösung (B. & Co., D. R. P. 146691; *C.* **1903** II, 1351). — Orangerote Blätter mit grünem Reflex (aus Pyridin). F: 236°. Die Lösungen in Pyridin, Chloroform, Eisessig sind orangerot. Die Lösung in Eisessig wird beim Verdünnen mit Wasser violettblau und scheidet dann die Verbindung ab. Die Lösung in verd. Mineralsäure ist farblos.

2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Br_4 = H_2N\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon neben einer 27 ccm Brom enthaltenden Schale unter einer Glasglocke stehen und digeriert nach dem Verschwinden des Broms das braune Reaktionsprodukt mit Wasser (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **37**, 4182; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 104901; *C.* **1899** II, 1038). Bei der Einw. von 30 Tln. Brom auf die Lösung von 10 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon in siedendem Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137783; *C.* **1903** I, 112; SCHOLL, BE.). Entsteht, wenn man 1.5-Diamino-anthrachinon durch Sulfurierung in eine Disulfonsäure überführt, und diese in wäßriger Lösung mit Brom behandelt (B. A. S. F., D. R. P. 114840; *C.* **1900** II, 1092; SCHOLL, BE.). — Grün-bronzeglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (SCHOLL, BE.; B. A. S. F., D. R. P. 137783). Ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Nitrobenzol (SCHOLL, BE.). — Liefert mit farbloser konzentrierter Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4445; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 219) (B. A. S. F., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77).

2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-bis-diacetylamino-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_6N_2Br_4 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **37**, 4184). — Hellgelbe Krystalle. Verkohlt oberhalb 220°, ohne zu schmelzen.

4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) mit p-Toluidin auf 160° bis zum Violettwerden der Schmelze (BAYER & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762). — Dunkelviolette Krystalle (aus Pyridin). Leicht löslich in Chloroform und Pyridin mit violettroter Farbe, schwer in Alkohol; unlöslich in Salzsäure.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie wird beim Erhitzen graublau. — Gibt beim Kochen mit p-Toluidin 1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217).

2.6-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von [2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Rote Flocken. Ziemlich schwer löslich in Pyridin mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violett. Die Lösung in alkoh. Alkali ist rotbraun.

[2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan $C_{20}H_{16}O_{10}N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 5 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 208) in 50 kg konz. Schwefelsäure und versetzt die Lösung bei ca. 10° mit 10 l Salpetersäure, enthaltend 200 g HNO_3 in 1 l; als Nebenprodukt entsteht das — nicht näher beschriebene — [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan, das sich beim Umkrystallisieren des Gemisches aus Nitrobenzol zuerst abscheidet (B. & Co., D. R. P. 167410; *C.* **1906** I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich, beim Erwärmen rot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist violettbraun.

4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 127780; *C.* **1902** I, 337). Beim Erwärmen von [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (s. u.) mit Sodalösung (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; *C.* **1905** I, 634; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 644) oder beim Versetzen mit verd. Natronlauge (H. F.). — Dunkelrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 330° (N., W.). Schwer löslich in allen Solvenzien (B. & Co., D. R. P. 127780). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfidlösung 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 143804; *C.* **1903** II, 475; N., W.). Beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 184° entsteht 1.5-Diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 125578; *C.* **1901** II, 1188).

4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) und Methylamin in Pyridin bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Aus 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° Bé) bei höchstens 30° (B. & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Braune, grünschimmernde Krystalle (aus Pyridin). Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist rot (B. & Co., D. R. P. 144634), in Pyridin blaurot; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 156759), in 40%iger rauchender Schwefelsäure schiefergrün (B. & Co., D. R. P. 144634); fast unlöslich in rauchender Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 144634). — Gibt beim Erhitzen mit Methylamin in Pyridinlösung auf 170—180° 8-Nitro-1.4.5-tris-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 144634).

4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) durch Dimethylamin in Pyridin (B. & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Braunrote Krystalle (aus Pyridin). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). — Gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin in Pyridin 1.4.5.8-Tetrakis-dimethylamino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 136777). Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin auf ca. 200° entsteht 1.5-Bis-monomethylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 680).

4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man löst 10 kg 1.5-Bis-acetamino-anthrachinon (S. 207) in 50 kg konz. Schwefelsäure, versetzt bei 10—15° langsam mit 24 l Salpetersäure (200 g HNO_3 in 1 l enthaltend) und läßt die Mischung etwa 1 Stde. stehen (B. & Co., D. R. P. 127780; *C.* **1902** I, 337). — Braungelbe Prismen (aus viel siedendem Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, kaum löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich in Wasser.

[4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure $C_{18}H_8O_{12}N_4 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 25 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 208) in konz. Schwefelsäure mit 30 kg 25%iger Salpetersäure in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; *C.* **1905** I, 634; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 644). — Orangegelber Niederschlag. Schmilzt oberhalb 330° (N., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Natriumacetat und kalter Sodalösung; die Lösung in Schwefel-

natrium ist grün und wird nach dem Erwärmen blau unter Bildung von [4.8-Diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 219) (H. F.).

4.8 - Dinitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_6O_{10}N_6 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

2.6 - Dibrom - 4.8 - dinitro - 1.5 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_4Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. Salpeter (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4444; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69). Aus 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) beim Erhitzen mit Phenol oder Cumol oder beim Rühren mit Phenol in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B. A. S. F., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230; SCHOLL, SCHN., E.; SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4683). — Im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden grünschimmernde Krystalle (aus siedendem Phenol oder Nitrobenzol). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen; siedendes Phenol löst mit fuchsinroter Farbe; konz. Schwefelsäure löst tiefblau (SCHOLL, SCHN., E.). — Läßt sich durch wäßr. Alkalisulfid zu 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon (S. 219) reduzieren (B. A. S. F., D. R. P. 148109; SCHOLL, K.).

2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_4O_{10}N_6Br_2 = O_2N \cdot NH \cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_6O_{10}N_6 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf 1.5-Diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 69). Beim Erhitzen von [2.4.6.8-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). Man trägt langsam 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) in eine Lösung von 1.5-Diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure ein und rührt 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur (B. A. S. F., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230; vgl. SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4447). Entsteht ferner durch Eintragen von mit wenig Eisessig angeriebenem 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon in eine mit Eis gekühlte Lösung von Phenol in konz. Schwefelsäure (SCHOLL, SCHN., E., *B.* **37**, 4447). — Dunkelbraunviolettes Pulver. Die Lösung in Pyridin ist karmoisinrot; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist olivgrün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot (B. & Co.). Gibt mit heißer Natronlauge unter Zersetzung eine violette Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 148109).

[2.4.6.8-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan $C_{20}H_{14}O_{14}N_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 10 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 208) in 25 kg Eisessig und 100 kg Schwefelsäuremonohydrat und läßt bei 45° 10 kg Salpetersäure (48° Bé) einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). — Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol).

2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_4O_{14}N_8 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 2221.

Derivate des 1.6-Diamino-anthrachinons.

1-Amino-6-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Methylaminlösung unter Druck auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 212) (B. A. S. F., D. R. P. 212470). Analog entsteht mit 2.6- oder 2.7-Dichlor-anthrachinon 2.6- bezw. 2.7-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106).

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{29}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-[methyl-amino]-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{35}H_{22}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart

von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivfarben, nach Zusatz von Borsäure blauviolett.

[Anthrachinonyl-(2)]-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-6-[methyl-amino]-anthrachinon (S. 211) mit 2-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

1.5-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{28}O_6N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist kirschrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün, nach Zusatz von Borsäure rein blau.

[6-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{30}H_{21}O_4N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun, nach Zusatz von Borsäure braunviolett.

Derivate des 1.7-Diamino-anthrachinons.

1-Amino-7-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Methylaminlösung unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda das (nicht näher beschriebene) Anthrachinonyl-(2)-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (B. A. S. F., D. R. P. 212470). Analog entsteht mit 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) 2.6-Bis-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (S. 216) (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106).

[Anthrachinonyl-(1)]-[8-acetamino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{30}H_{18}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-1-acet-amino-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, bei Gegenwart von Borsäure blauviolett.

1.8-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

1.8-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Man kocht 250 g rohes Dinitroanthrachinon, erhalten nach ROEMER (*B.* **16**, 366) durch Behandlung von Anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (vgl. Bd. VII, S. 793), mit einer wäßr. Lösung von 1500 g Natriumsulfid; das abgeschiedene Reaktionsprodukt versetzt man mit 400 ccm Wasser und 800 ccm konz. Schwefelsäure, kocht die Lösung nach Zusatz von 400 ccm Wasser auf und filtriert nach 24-stdg. Stehen das Sulfat des 1.5-Diamino-anthrachinons ab; aus dem Filtrat fällt man das Basengemisch durch Wasser, filtriert, trocknet und kocht es mit Essigsäureanhydrid und Eisessig; nach dem Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung des 1.8-Diamino-anthrachinons ab, die dann mit konz. Schwefelsäure verseift wird (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 638). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) mit wäßr. Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol oder verd. Pyridin). F: 262°; schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin; löslich in warmem oxalsäurehaltigem Wasser; scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert ab (N., W.). — Liefert, in Benzol suspendiert, mit Sulfurylchlorid 2.4.5.7-Tetrachlor-1.8-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). Über die Einw. von Halogen auf 1.8-Diamino-anthrachinon vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; *C.* **1899** II, 1038; über die Einw. von rauchender Schwefelsäure allein oder in Gegenwart von Borsäure auf die hierbei erhaltenen halogenhaltigen Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 110768, 110769; *Frdl.* **5**, 286, 289; *C.* **1900** II, 509, 510. Herstellung von bromiertem 1.8-Diamino-anthrachinon durch Sulfurierung des 1.8-Diamino-anthrachinons und Behandlung des Sulfurierunggemisches mit Brom in wäßr. Lösung: B. A. S. F., D. R. P. 114840; *C.* **1900** II, 1092. Diazotierung von 1.8-Diamino-anthrachinon und Kuppelung der Diazoverbindung mit Naphtholsulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 152661; *C.* **1904** II, 272. Überführung von 1.8-Diamino-anthrachinon in einen chromgebeizte Wolle violettbraun

färbenden Farbstoff durch Sulfurierung und Behandlung der entstandenen Sulfonsäure mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung: B. A. S. F., D. R. P. 108873; *C.* **1900** I, 1215. Beim Verschmelzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd entsteht ein grauer Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 157685; *C.* **1905** I, 483). Beim Erhitzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat, zweckmäßig in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat, entsteht ein blaugrüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175626; *C.* **1906** II, 1794). 1.8-Diamino-anthrachinon verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoh. Lösung zu einer Verbindung (B. A. S. F., D. R. P. 123745; *C.* **1901** II, 670), die beim Erhitzen mit Ätzkali auf 170° einen braunen Farbstoff liefert (B. A. S. F., D. R. P. 160814; *C.* **1905** II, 283). In stark mineralsaurer Lösung führt die Einw. von Formaldehyd auf 1.8-Diamino-anthrachinon zu 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). 1.8-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit Wasser, Formaldehydlösung und Natriumdisulfitlösung in Gegenwart von Salzsäure auf ca. 50—60° die Verbindung $(HO_3S)CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$ (S. 214) (B. & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 652). Beim Erhitzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und entwässertem Natriumacetat entsteht 1.8-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (S. 214) (B. & Co., D. R. P. 162824; *Frdl.* **8**, 363; *C.* **1905** II, 1206). 1.8-Diamino-anthrachinon kondensiert sich mit Bernsteinsäurechlorid in Nitrobenzol unter Bildung eines gelben Küpenfarbstoffes (B. & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). — $C_{14}H_{10}O_2N_2+HCl$. Rotbraun, amorph (N., W.). — $C_{14}H_{10}O_2N_2+H_2SO_4$. Schwefelglänzende Nadeln (N., W.).

1-Amino-8-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Methylamin (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 72). — Liefert mit Bernsteinsäurechlorid einen gelben Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769).

1.8-Bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dichlor-, 1.8-Dibrom- oder 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 788, 790, 795) mit Methylamin in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Aus 8-Nitro-1-o-kresoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) oder aus 1.8-Diphenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 459) oder aus 1.8-Bis-p-tolylthio-anthrachinon (erhalten aus 1.8-Dinitroanthrachinon und Thio-p-kresol) durch Erhitzen mit Methylamin in Pyridinlösung im geschlossenen Rohr (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung unter Druck (B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). Aus 8-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 164293; *C.* **1905** II, 1700). Aus 1.8-Diamino-anthrachinon in stark mineralsaurer Lösung durch Einw. von Formaldehyd (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* **1904** II, 1631). — Grün glänzende Prismen (aus Pyridin). Löst sich in Chloroform oder Eisessig rotviolett, in rauchender Salzsäure farblos; diese Lösung gibt beim Verdünnen mit viel Wasser einen krystallinischen violetten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 866, 871.

1-Methylamino-8-dimethylamino-anthrachinon $C_{17}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 189) und Methylamin in Pyridin bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Bronzeglänzende Blätter (aus einem Gemenge von Pyridin, Alkohol und Wasser). Löst sich in Chloroform oder Eisessig fuchsinrot, in rauchender Salzsäure farblos; diese Lösung wird beim Verdünnen mit viel Wasser rotviolett.

1-Dimethylamino-8-p-toluidino-anthrachinon $C_{23}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 189) mit alkoh. Dimethylaminlösung (B. & Co., D. R. P. 136778; *C.* **1902** II, 1375). — Löst sich in Chloroform violettrot, in Eisessig rotviolett; löst sich in konz. Salzsäure violett, in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelbgrün.

1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Eintragen von 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) in ein Gemisch aus p-Toluidin und Pyridin, neben 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon als Hauptprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 126542; *C.* **1901** II, 1288). — Leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe; löst sich in kalter konz. Schwefelsäure gelb, beim Erhitzen schmutzig braunviolett; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist trüb grün (B. & Co., D. R. P. 126542). — Gibt in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure ein Dinitroderivat, welches bei der Einw. von konz. Schwefelsäure einen grauen Wollfarbstoff liefert (B. & Co., D. R. P. 142512; *C.* **1903** II, 84).

Verbindung aus 1.8-Diamino-anthrachinon, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 = (HO_3S)CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Diamino-anthrachinon in Wasser mit Formaldehydlösung und Natriumdisulfitlösung in Gegenwart von Salzsäure auf etwa 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 651). — Natriumsalz. Die Lösung in Wasser ist blaurot; löst sich in konz. Schwefelsäure schmutzig blau, in Natronlauge blaurot. Färbt chromgebeizte Wolle und auch ungebeizte Wolle bläulichrot.

1.8-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 790) in Nitrobenzol mit 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Kupferacetat (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol mit 1.8-Diamino-anthrachinon (S. 212) in Gegenwart von Kupferchlorid und entwässertem Natriumacetat (B. & Co.). — Dunkelrote Nadeln. Löst sich in warmem Nitrobenzol mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, bei Gegenwart von Borsäure violettblau.

1.8-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit der $2^1/_2$-fachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Eisessig (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 639). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 284°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1.8-Bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin (N., W., *B.* **39**, 639). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 324°; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol (N., W.). — Verwendung als gelber Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 213473; *C.* **1909** II, 1391.

[Anthrachinonylen-(1.8)]-bis-oxamidsäure $C_{18}H_{10}O_8N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1.8-Diamino-anthrachinon mit krystallisierter oder entwässerter Oxalsäure auf 100—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; *C.* **1905** I, 634). — Ammoniumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser.

2.4.5.7-Tetrachlor-1.8-diamino-anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Cl_4 = H_2N\cdot C_6HCl_2(CO)_2C_6HCl_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintropfen von Sulfurylchlorid in die Suspension von 1.8-Diamino-anthrachinon in Benzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). — Hellbraune Blättchen (aus Nitrobenzol). Spurenweise löslich in Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4.5-Dibrom-1.8-bis-methylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Suspension von 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 213) in Pyridin mit Brom auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist rotviolett; löst sich in konz. Salzsäure schwach rötlich; die Lösung gibt mit Wasser eine violette Fällung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

2.4.5.7-Tetrabrom-1.8-diamino-anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Br_4 = H_2N\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit 9 Tln. Eisessig und 75 Tln. Brom im geschlossenen Rohr auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128845; *C.* **1902** I, 506). — Dunkelrotes Pulver. Löslich in Alkohol, Eisessig, Xylol orangefarben, in Nitrobenzol und Anilin orangerot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichgelb.

4-Nitro-1-methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) beim Erhitzen mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762). — Rotviolett.

4.5-Dinitro-1.8-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Beim Digerieren von 4.5-Dinitro-1.8-bis-acetamino-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 127780; *C.* **1902** I, 337). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Eisessig, leichter in heißem Nitrobenzol und Pyridin (B. & Co., D. R. P. 127780). — Liefert mit alkal. Zinnchlorürlösung 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 143804; *C.* **1903** II, 475).

4.5 - Dinitro - 1.8 - bis - methylamino - anthrachinon $C_{16}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man bringt bei 30—35° langsam 1.8-Bis-[methylamino]-anthrachinon (S. 213) in ein Gemisch aus 95%iger Salpetersäure und Eisessig und erwärmt dann vorsichtig auf 60—70° (B. & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Krystalle. Schwer löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schlägt die Farbe in Violett um. Die Lösung in Pyridin ist violett.

4.5 - Dinitro - 1.8 - bis - acetamino - anthrachinon $C_{18}H_{12}O_8N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Versetzen einer Lösung von 10 kg 1.8-Bis-acetamino-anthrachinon in 50 kg konz. Schwefelsäure mit 24 l Nitriersäure (200 g KNO_3 in 1 l enthaltend) bei 10—15° (B. & Co., D. R. P. 127780; *C.* **1902** I, 337). — Gelbes Pulver. Ziemlich schwer löslich in organischen Solvenzien.

2.4.5.7 - Tetranitro - 1.8 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_6O_{10}N_6 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf die Lösung des aus 1.8-Diamino-anthrachinon und Chlorameisensäureäthylester erhältlichen [Anthrachinonylen-(1.8)]-diurethans in Eisessig und Schwefelsäuremonohydrat überschüssige Salpetersäure (48° Bé) bei 45° einwirken und verseift sodann das hierbei erhaltene [2.4.5.7-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.8)]-di-urethan durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (B. & Co., D. R. P. 171588; *C.* **1906** II, 468). — Löst sich in Pyridin blaurot; löst sich in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelbbraun, in konz. Schwefelsäure ponceaurot; letztere Lösung wird beim Erwärmen mit Borsäure bordeauxrot.

2.3-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

2.3-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 196) mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid auf dem Wasserbade (Scholl, Kačer, *B.* **37**, 4531; vgl. Bayer & Co., D. R. P. 167410, 170562; *C.* **1906** I, 1065; II, 80). — Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 320° (Sch., K.). Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Xylol mit gelber Farbe, löslich in Pyridin, Anilin und Chinolin mit gelber bis oranger Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 170562). — Reagiert mit Phenanthrenchinon in Eisessig unter Bildung des Azins $C_6H_4(CO)_2C_6H_2\langle{N \atop N}\rangle C_{14}H_8$ (Syst. No. 3610); analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthochinon und mit Benzil (Sch., K.; B. & Co., D. R. P. 170562). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Graues Krystallpulver. Färbt sich an feuchter Luft gelb, mit mäßig verd. Schwefelsäure gelbbraun (Sch., K.).

2.3-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (Scholl, Kačer, *B.* **37**, 4532). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol).

2.6-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

2.6-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 342) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 190° (Bayer & Co., D. R. P. 135634; *C.* **1902** II, 1232). — Rotbraune Prismen (aus siedendem Pyridin nach Zusatz von heißem Wasser). Schmilzt bei 310—320° unter Dunkelfärbung; die Lösung in heißem Nitrobenzol und Anilin ist gelb; schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und in Xylol; in konz. Schwefelsäure grüngelb löslich (Bayer & Co., D. R. P. 135634). — Liefert mit Sulfurylchlorid in Benzol x.x-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht ein grünlich grauer Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 157685; *C.* **1905** I, 483).

2.6-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I,

1813). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Findet als Küpenfarbstoff Verwendung (Indanthrenrot G; vgl. *Schultz, Tab.* No. 826).

2.6-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{28}O_6N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, die in siedendem Nitrobenzol ist rotgelb.

2.6-Bis-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{28}O_6N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-7-methylamino-anthrachinon (S. 212) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün, die in siedendem Nitrobenzol rotgelb.

x.x-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_{14}H_4O_2Cl_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Diamino-anthrachinon und Sulfurylchlorid in Benzol (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Nitrobenzol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

2.7-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

2.7-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit Natriumsulfid (Noelting, Wortmann, *B.* **39**, 640) oder mit alkal. Zinnchlorürlösung (E. Schmidt, *J. pr.* [2] **9**, 266). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Alkohol). Sublimiert in dunkelroten Nadeln (Sch.). Schmilzt oberhalb 330°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und den sonstigen organischen Lösungsmitteln (N., W.); löslich in konz. Säuren (Sch.). — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung in 2.7-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 466) überführen (N., W.). Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht ein grünlichgrauer Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157685; *C.* **1905** I, 483). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Wird durch viel Wasser zersetzt (N., W.). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Färbt sich an der Luft rötlich, wird durch viel Wasser zersetzt (N., W.).

2.7-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 790) mit 1-Amino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat (Bayer & Co., D. R. P. 197554; *C.* **1908** I, 1813). — Findet unter dem Namen Indanthrenrot R als Küpenfarbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 830).

2.7-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2.7-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (Noelting, Wortmann, *B.* **39**, 641). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°.

2.7-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{28}O_6N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist gelbrot, in konz. Schwefelsäure grün, bei Gegenwart von Borsäure violett.

Triaminoderivate des Anthrachinons.

1.2.3-Triamino-anthrachinon $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH_2)_3$. *B.* Aus 1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon (S. 197) und wäßr. Schwefelammonium oder alkoholisch-alkalischer Zinnoxydullösung (Scholl, Schneider, Eberle, *B.* **37**, 4438). — Schwarze Nadeln (aus siedendem Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

1.2.4-Trianilino-anthrachinon $C_{32}H_{23}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus 1.2.4-Trioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 509) durch längeres Erhitzen mit Borsäure und Anilin auf 140—150°, schließlich auf 180—185° (BAYER & Co., D. R. P. 151511; *C.* **1904** I, 1507). — Schwarze Nadeln (aus Anilin oder Pyridin). Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Anilin, Pyridin oder Chloroform ist blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen rot. Gibt eine Sulfonsäure, die Wolle grünlich blauschwarz färbt.

4-Methylamino-1.5-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{29}H_{25}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) beim Erhitzen mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762). — Grünblau.

1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{29}H_{25}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) oder 4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (S. 209) mit p-Toluidin auf ca. 200°, bis die Schmelze grünblau wird (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762). — Dunkelblaue Krystalle mit Metallglanz (aus Pyridin + Methylalkohol). Die Lösung in Chloroform und Pyridin ist grünblau. Löst sich in konz. Schwefelsäure bräunlich; die Lösung wird beim Erhitzen violettrot. Die hierbei entstehende Sulfonsäure färbt Wolle grünblau.

2-Brom-1-amino-4.5-dianilino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) durch Erhitzen mit Anilin, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 151512; *C.* **1904** I, 1677). — Schwarzes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol; die Lösung in Chloroform oder Anilin ist blau, in konz. Schwefelsäure gelb, in der Wärme rot, auf Zusatz von Borsäure bei 100° blauviolett (B. & Co., D. R. P. 151512). — Gibt bei der Sulfurierung einen blauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 151513; *C.* **1904** I, 1678).

2-Brom-1-amino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) durch Erhitzen mit p-Toluidin, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 151512; *C.* **1904** I, 1677). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Chloroform ist grünblau, in Anilin blau; löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, in der Wärme blaurot, auf Zusatz von Borsäure bei 100° violettblau (B. & Co., D. R. P. 151512). — Gibt bei der Sulfurierung einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 151513; *C.* **1904** I, 1678).

8-Nitro-1.4.5-tris-methylamino-anthrachinon $C_{17}H_{16}O_4N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) oder aus 4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 210) und Methylamin in Pyridin bei 170—180° (B. & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Bronzeglänzende Krystalle. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist blaugrün. Löst sich in rauchender Salzsäure violett; die Lösung gibt beim Verdünnen einen braunvioletten Niederschlag.

Tetraaminoderivate des Anthrachinons.

1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon $C_{14}H_{12}O_2N_4 = (H_2N)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit Natriumsulfidlösung (BAYER & Co., D. R. P. 143804; *C.* **1903** II, 475; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 644). Aus 4.5-Dinitro-1.8-diamino-anthrachinon (S. 215) mit alkal. Zinnchlorürlösung oder mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 143804). Aus 4.8-Dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) mit wäßr. Natriumsulfidlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol), bronzeglänzende Nadeln (aus Anilin oder Pyridin). F: 332° (N., W.). Sehr wenig löslich in Wasser mit blauer Farbe, die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist grünblau, in Eisessig rötlichblau (B. & Co., D. R. P. 143804), in Aceton blau (H. F., D. R. P. 156803). Löst sich in konz. Schwefelsäure fast farblos; die Lösung wird beim Verdünnen rot (B. & Co., D. R. P. 143804). Absorptionsspektrum in wäßrig-essigsaurer Lösung: N., W. — Über Sulfonsäuren des Tetraaminoanthrachinons vgl. H. F., D. R. P. 126804, 127341, 135409; *C.* **1902** I, 86; II, 1231. Färbt Wolle blau (B. & Co., D. R. P. 143804), tannierte Baumwolle violettstichig blau (N., W.). — $C_{14}H_{12}O_2N_4 + 2H_2SO_4$. Nadeln. Unlöslich in Wasser; löst sich auf Zusatz von Mineralsäure mit roter Farbe (N., W.).

1.4.5.8-Tetrakis-methylamino-anthrachinon $C_{18}H_{20}O_2N_4 = (CH_3\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) durch Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Methylamin in Pyridin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Krystallinischer Niederschlag. Die

Lösung in Chloroform oder Eisessig ist blau; die Lösung in rauchender Salzsäure ist schwach weinrot, sie wird beim Verdünnen violett.

1.4.5.8 - Tetrakis - dimethylamino - anthrachinon $C_{22}H_{28}O_2N_4$ = $[(CH_3)_2N]_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon oder aus 4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 210) durch Erhitzen mit einer $10^0/_0$igen Lösung von Dimethylamin in Pyridin auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 374; *C.* **1902** II, 1372). — Grünblauer Niederschlag. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit rein grünblauer Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von viel Wasser blau.

1.4.5 - Triamino - 8 - [2.4 - dinitro - anilino] - anthrachinon $C_{20}H_{14}O_6N_6$ = $(H_2N)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen einer Lösung von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit 4 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (Noelting, Wortmann, *B.* **39**, 646). — Grünschimmernde Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 340°. Sehr wenig löslich in Eisessig mit grüner Farbe, wird aus der Lösung durch die geringste Menge Wasser gefällt.

1.5 - Diamino - 4.8 - dianilino - anthrachinon $C_{26}H_{20}O_2N_4$ = $(C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht 10 kg 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit 100 kg Anilin 4—5 Stdn., bis die rein blau gewordene Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert (Bayer & Co., D. R. P. 125578; *C.* **1901** II, 1188). — Blauschwarzes Pulver. F: oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, Anilin, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Die Lösung in Eisessig ist violettblau, die übrigen sind grünblau. Die Lösung in konz. Salzsäure ist violett, die in konz. Schwefelsäure fast farblos. Die schwefelsaure Lösung färbt sich beim Zusatz von Wasser oder beim Erwärmen nach Zusatz von Borsäure violett.

1.4.5.8 - Tetraanilino - anthrachinon $C_{38}H_{28}O_2N_4$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 127458; *C.* **1902** I, 506). Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) mit Anilin und Borsäure auf 160—170° (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). — Die Lösung in Anilin ist grüngelb, in Chloroform grün; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, in warmer blauviolett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat eine Sulfonsäure, die ungebeizte Wolle gelbgrün, chromgebeizte grün anfärbt (B. & Co., D. R. P. 127495; *C.* **1902** I, 152).

1.5 - Diamino - 4.8 - di - p - toluidino - anthrachinon $C_{28}H_{24}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit p-Toluidin (Bayer & Co., D. R. P. 125578; *C.* **1901** II, 1188). — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat eine Sulfonsäure des 1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinons, die ungebeizte Wolle grün färbt (Höchster Farbw., D. R. P. 174131; *C.* **1906** II, 987).

1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{30}H_{28}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(CH_3\cdot NH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. 4.8-Dibrom-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 209) mit 100 Tln. p-Toluidin und 7 Tln. Natriumacetat auf 180—190°, bis die grüne Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert (Bayer & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92; vgl. D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761). Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 210) mit 10 Tln. p-Toluidin zum Sieden (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* **1905** II, 1762). Bei mehrstündigem Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 210) mit 10 Tln. p-Toluidin auf 200° (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 680). — Dunkelgrün glänzende Krystalle. Die Lösung in Chloroform und Eisessig ist grün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen violett; die Lösung in konz. Salzsäure ist violett (B. & Co., D. R. P. 139581). Gibt bei der Sulfurierung einen grünen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761).

1.8-Bis-methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{30}H_{28}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(CH_3\cdot NH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-1.8-bis-[methylamino]-anthrachinon durch Erhitzen mit p-Toluidin und Natriumacetat (Bayer & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). — Die nicht näher beschriebene Verbindung gibt bei der Sulfurierung einen grünen Wollfarbstoff (Bayer & Co., D. R. P. 163646; *C.* **1905** II, 1761).

1.4.5.8 - Tetra - p - toluidino - anthrachinon $C_{42}H_{36}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Man kocht 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) so lange mit p-Toluidin, bis die grüne Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert (Bayer & Co., D. R. P. 127458; *C.* **1902** I, 506). Entsteht auch beim Kochen von 4.5-Dichlor-1.8-dinitro-anthrachinon mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 127459; *C.* **1902** I,

550). — Dunkle Krystalle (aus Pyridin). Die Lösung in Anilin ist grün, in Chloroform bläulichgrün; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure grün, in warmer violett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 80—100° eine Sulfonsäure, die ungebeizte sowie chromgebeizte Wolle grün färbt (B. & Co., D. R. P. 127495; *C.* **1902** I, 152).

1.4.5.8 - Tetra - [asymm. - m - xylidino] - anthrachinon $C_{46}H_{44}O_2N_4$ = $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 127458; *C.* **1902** I, 506) oder von 4.5-Dichlor-1.8-dinitro-anthrachinon mit asymm. m-Xylidin (B. & Co., D. R. P. 127459; *C.* **1902** I, 550). — Die Lösung in Anilin ist bläulich grün, in Chloroform grünblau; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure grün, in warmer blauviolett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat eine Sulfonsäure, die ungebeizte sowie chromgebeizte Wolle bläulich grün färbt (B. & Co., D. R. P. 127495; *C.* **1902** I, 152).

1.5-Dianilino-4.8-bis-acetamino-anthrachinon $C_{30}H_{24}O_4N_4$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 10 kg 4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon (S. 210) mit 100 kg Anilin 4 Stdn. (B. & Co., D. R. P. 148767; *C.* **1904** I, 557). — Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich mit violettblauer Farbe in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos; bei längerem Stehen dieser Lösung tritt Verseifung ein.

1.4.5.8 - Tetrakis - acetamino - anthrachinon $C_{22}H_{20}O_6N_4$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2 C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit der 3-fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid und ebensoviel Eisessig (Noelting, Wortmann, *B.* **39**, 646). — Orangerote Nadeln oder grün schimmernde Krystalle. Schmilzt oberhalb 330°.

[4.8-Diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure $C_{18}H_{12}O_8N_4$ = $(HO_2C \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 210) in Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; *C.* **1905** I, 634). — Natriumsalz. Bronzeglänzende Blättchen.

2.6 - Dibrom - 1.4.5.8 - tetraamino - anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2$ = $(H_2N)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 211) mit Kaliumsulfid (Scholl, Krieger, *B.* **37**, 4684; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230) oder aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinons (Syst. No. 2221) mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade oder mit Phenylhydrazin unter Eiskühlung (Sch., K., *B.* **37**, 4684). — Violette, metallglänzende Nadeln (aus Phenylhydrazin), blaue, würfelähnliche Rhomboeder oder Nadeln (aus mehr als 30 Tln. siedendem Chinolin). Schmilzt bei 360° noch nicht; sehr wenig löslich, außer in Anilin und Chinolin; mit gelbbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich (Sch., K.).

2.6 - Dibrom - 1.5 - diamino - 4.8 - dianilino - anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_4Br_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem Anilin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77). Durch 5-stdg. Kochen von 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) mit Anilin, neben Azophenin (S. 140) und geringen Mengen der Verbindung $C_{38}H_{26}O_2N_8Br_2$ nebenstehender Formel (Syst. No. 2238) (Scholl, Krieger, *B.* **37**, 4687). — Dunkelblaue Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün; in konz. Schwefelsäure in der Kälte kaum löslich, bei 100° mit rotvioletter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in reines Blau umschlägt (B. A. S. F., D. R. P. 121528). — Geht beim Rühren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[4(?)-sulfo-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) über (B. A. S. F., D. R. P. 121684; *C.* **1901** II, 77; Sch., K.).

$C_6H_5 \cdot NH$ N:N·NH·C_6H_5
CO
·Br
Br·
CO
$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:N$ NH·C_6H_5

2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-o-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem o-Toluidin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77). — Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit schmutzig grüner, bei 100° mit violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in lebhaftes Blau umschlägt.

2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem p-Toluidin auf Siedetemperatur (B. A. S. F., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77). Bei der Einw. von siedendem

p-Toluidin auf 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, **4690**). — Blaue Nädelchen (aus 20 Tln. siedendem Benzol). Stahlblaue Krystalle. Die Lösung in Anilin und Nitrobenzol ist grünblau; löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit schmutzig gelbbrauner, bei 100° mit violetter Farbe, die bei Zusatz von Borsäure in Grün übergeht (B. A. S. F., D. R. P. 121528). — Wird durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) übergeführt (B. A. S. F., D. R. P. 121684; *C.* **1901** II, 77).

2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-α-naphthylamino-anthrachinon $C_{34}H_{22}O_2N_4Br_2$ = $(C_{10}H_7\cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem α-Naphthylamin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77). — Die Lösung in Anilin ist schmutzig grünblau, die in Nitrobenzol grün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit brauner, bei 100° mit schmutzig violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt.

2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-β-naphthylamino-anthrachinon $C_{34}H_{22}O_2N_4Br_2$ = $(C_{10}H_7\cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem β-Naphthylamin auf Siedetemperatur (B. A. S. F., D. R. P. 121528; *C.* **1901** II, 77). — Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelblich oliver, bei 100° mit trüb violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt.

2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetrakis-benzamino-anthrachinon $C_{42}H_{26}O_6N_4Br_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon (S. 219) und Benzoylchlorid durch 2-stdg. Erhitzen auf 130° (SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4685). — Schwarzbraunes Pulver (aus 27 Tln. siedendem Nitrobenzol).

4. ***Aminoderivate des Phenanthrenchinons*** $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 796).

2-Amino-phenanthrenchinon $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 806) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* **18**, 1943; WERNER, *A.* **321**, 338) oder durch elektrolytische Reduktion (MÖLLER, *El. Ch. Z.* **10**, 223). Durch Oxydation von 2-Amino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) mit Eisenchlorid in Salzsäure (A., P. MEY.; W., *A.* **321**, 338). — Schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 205—210°, erweicht allmählich, ist aber auch bei 320° noch nicht klar geschmolzen (BRASS, FERBER, *B.* **55** [1922], 549; J. SCHMIDT, SPOUN, *B.* **55** [1922], 1200). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol (A., P. MEY.). Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Kochen der Diazoniumsalzlösung in 2-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 346) überführen (A., P. MEY.; W., *A.* **322**, 160).

CO·CO
·NH2

5-Nitro-2-amino-phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_4N_2$ = $H_2N\cdot C_{14}H_6(NO_2)(:O)_2$. *B.* Man verreibt das Hydrochlorid des 5-Nitro-2-amino-9.10-dioxy-phenanthrens (Bd. XIII, S. 817) mit gesättigter Natriumdicarbonatlösung und leitet Luft durch die entstandene Paste (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **38**, 3735). — Dunkelbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzbraun, die Lösung in Natronlauge ist grüngelb.

Diacetylderivat $C_{18}H_{12}O_6N_2$ = $(CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_{14}H_6(NO_2)(:O)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-phenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid (J. SCH., L., *B.* **38**, 3735). — Dunkelbraune Nadeln. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 280°.

3-Amino-phenanthrenchinon $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 806) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des entstandenen, nicht näher beschriebenen 3-Amino-9.10-dioxy-phenanthrens mit Eisenchlorid und Salzsäure (WERNER, *A.* **321**, 338) oder mit Luft (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3694). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf (J. SCH., S.) bei 254° (W., *A.* **321**, 339). — Wird durch Salpetersäure unter gelinden Bedingungen nicht verändert, bei energischer Behandlung in nitrierte Aminodiphensäuren übergeführt oder unter gleichzeitiger Bildung von Nitroaminophenanthrenchinonen weitgehend zersetzt (J. SCH., S.). Durch Diazotieren in Schwefelsäure oder Salzsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung entsteht 3-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 347) (W., *A.* **322**, 139; J. SCH., S.).

CO·CO
NH2

Monoxim $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_{14}H_7(:O)(:N \cdot OH)$. *B.* Aus 2 g 3-Amino-phenanthrenchinon und 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von 1 g Bariumcarbonat bei längerem Kochen (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3694). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

2.5-Diamino-phenanthrenchinon $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Diamino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) durch Oxydation mit Luft (J. SCHMIDT, KAEMPF, *B.* **36**, 3750). — Schwarze undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei ca. 235°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform; in konz. Schwefelsäure löslich mit blaugrüner Farbe.

[Formel: CO·CO-Brücke zwischen zwei Benzolringen; ·NH_2 am rechten Ring, H_2N unten am linken Ring]

2.7-Diamino-phenanthrenchinon $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 807) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* **18**, 1944) oder durch elektrolytische Reduktion (MÖLLER, *El. Ch. Z.* **10**, 225). Bei der Oxydation von 2.7-Diamino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) an der Luft, rascher durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat (KLEEMANN, WENSE, *B.* **18**, 2169). — Schwarzviolette Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 310° (A., MEY.).

[Formel: H_2N· am linken Ring, CO·CO-Brücke, ·NH_2 am rechten Ring]

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Phenyl-indandions-(1.3)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_9H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 808).

2-Anilino-2-phenyl-indandion-(1.3), *β*-Anilino-*α.γ*-diketo-*β*-phenyl-hydrinden $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2,5 g *β*-Chlor-*α.γ*-diketo-*β*-phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 809) mit 1 g Anilin auf dem Wasserbade (NATHANSOHN, *B.* **26**, 2580). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 210—211°.

2. ***Aminoderivate des 2-Methyl-anthrachinons*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 809).

1-Amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) mit Zinnoxydulkalilösung (ROEMER, LINK, *B.* **16**, 698) oder mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid (SCHOLL, *B.* **40**, 1696). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder aus verd. Salzsäure oder durch Sublimation). F: 202° (R., L.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe (R., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Bleidioxyd und Ätzalkali einen braunen Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 208559; *C.* **1909** I, 1369). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1-Amino-2-methyl- oder 4-Amino-3-methyl-anthron-(9) (S. 117) und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° 1-Amino-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. XII, S. 1334) (R., *B.* **16**, 1632). Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Metallen wie Kupfer, Aluminium einen olivbraunen Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 205422; *C.* **1909** I, 601). Liefert bei der Einw. von Chlor in Chloroform (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614) oder von Sulfurylchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842) 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon. Das durch Diazotierung in konz. Schwefelsäure erhältliche Diazoniumsulfat gibt, in getrocknetem Zustand mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver behandelt, Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)] (Bd. VII, S. 904) (SCHOLL, KUNZ, *B.* **40**, 1697; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 184495; *C.* **1907** II, 434). Dieselbe Verbindung entsteht aus dem Diazoniumsulfat durch Einw. von Kupferchlorür oder -bromür (B. A. S. F., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906). Durch Eintragen der Diazoniumsalzlösung in kaltes Wasser, Zusatz von Kaliumjodid und Erwärmen entsteht 1-Jod-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) (SCH.). Beim Verschmelzen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon mit Schwefel entsteht ein schwefelhaltiger Küpenfarbstoff (G. f. ch. I., D. R. P. 204958; *C.* **1909** I, 602; vgl. *Schultz, Tab.* No. 868). — **Hydrochlorid.** Fast weiße Blättchen. Wird durch Wasser zerlegt (R., L.).

1-Methylamino-2-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) und Methylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Nadeln. F: 114°. Die Lösungen in Chloroform und in Eisessig sind bläulichrot.

1-[4-Brom-anilino]-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und p-Dibrom-benzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol, neben N.N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin (s. u.) (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3876). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Toluol mit carminroter Farbe, sehr leicht in Chloroform, Pyridin und Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

1-[2-Chlor-4-nitro-anilino]-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus 10 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol bei Gegenwart von 4 g Natriumacetat und 1 g Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol (L., K., *B.* **41**, 3877). — Kupferglänzende Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). F: 272—273° (korr.). Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit braungelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

[Anthrachinonyl-(2)]-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür und Natriumacetat in Nitrobenzollösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 192436; *C.* **1908** I, 572). — Bei der Einw. von Alkalien, zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln, entsteht ein orangeroter Küpenfarbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3237).

1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (ROEMER, LINK, *B.* **16**, 699). — Hellrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 176—177°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in kalter Salzsäure; wird durch Kochen mit Salzsäure verseift.

1-Diacetylamino-2-methyl-anthrachinon $C_{19}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212204; *C.* **1909** II, 667). — F: 203—206°. — Gibt beim Erhitzen auf 210° Methylanthrapyridon (Formel I bezw. II) (Syst. No. 3239).

1-Benzamino-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

N.N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) $C_{36}H_{23}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-[2-Chlor-4-nitro-anilino]-2-methyl-anthrachinon und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer im geschlossenen Rohr bei 250° (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3877). — Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

N.N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{36}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Neben 1-[4-Brom-anilino]-2-methyl-anthrachinon (s. o.) aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und p-Dibrom-benzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3876). — Schwarzes Pulver (aus Toluol). Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Toluol mit carminroter Farbe, sehr leicht löslich in Chloroform mit violetter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Chlor in Chloroform (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614) oder durch Sulfurylchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* **1905** I, 842). — Rote Nadeln (aus Eisessig), braunrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Backt bei 245° etwas zusammen, schmilzt bei 255—256° (B. A. S. F., D. R. P. 131402). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in kaltem Eisessig; in konz. Schwefelsäure braungelb löslich (B. A. S. F., D. R. P. 158951). — Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht ein Nitramin, das bei der Behandlung mit Phenolen oder aromatischen Aminen [4-Chlor-2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-[4-amino-3-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 223) gibt (B. A. S. F., D. R. P. 176956; *C.* **1906** II, 1795).

4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig in rauchender Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765). — Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht das Amino-methyl-anthrapyridon der Formel I bezw. II (Syst. No. 3428) (B. A. S. F., D. R. P. 217395; *Frdl.* **9**, 772; *C.* **1910** I, 395).

4-Chlor-1-benzamino-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, die in konz. Schwefelsäure gelbrot.

4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3)\cdot NH_2$. So formuliert von EDER, MANOUKIAN (*Helv. chim. Acta* **9** [1926], 53). *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246° (E., M., *Helv. chim. Acta* **9** [1926], 53 Anm. 1).

4-Brom-1-methylamino-2-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. — *B.* Durch Bromieren von 1-Methylamino-2-methyl-anthrachinon (S. 221) (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180—190° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-2-methyl-anthrachinon (s. u.) (B. & Co., D. R. P. 159129).

1-Chlor-x-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot C_{14}H_5O_2Cl\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 810) durch Nitrieren und Reduktion der entstandenen Mononitroverbindung mit Natriumsulfid (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603). — F: 166°. — Verwendung zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: G. f. ch. I.

3-Chlor-x-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot C_{14}H_5O_2Cl\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 810) durch Nitrieren und Reduzieren der entstandenen Mononitroverbindung mit Natriumsulfid (G. f. ch. I., D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — Verwendung zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: G. f. ch. I.

1.3-Diamino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH_2)_2$. *B.* Man führt 2-p-Toluyl-benzoesäure (Bd. X, S. 759) durch Nitrieren und Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung in 2-[3.5-Diamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure über und behandelt diese mit siedendem Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 273—276°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelblich.

1-Methylamino-4-p-toluidino-2-methyl-anthrachinon $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-2-methyl-anthrachinon (s. o.) durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 180—190° (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). — Krystalle (aus Methylalkohol). Die Lösung in Pyridin ist grünblau, die in Eisessig blau.

[4-Chlor-2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-[4-amino-3-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon (S. 222) durch Einw. von Salpeterschwefelsäure und Behandlung des entstehenden Nitramins mit aromatischen Aminen oder mit Phenolen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 176956; *C.* **1906** II, 1795). — Dunkelblaue Krystallflitter (aus Naphthalin). Schwer löslich in Xylol mit rotvioletter Farbe, etwas leichter löslich in Nitrobenzol und Anilin mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, die in rauchender Schwefelsäure grün. In Alkali unlöslich.

1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon[1] $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt 2-Methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809) mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, extrahiert die isomeren Dinitro-2-methyl-anthrachinone mit Eisessig, Alkohol usw. und reduziert das unlösliche 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon mit Natriumsulfid (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 131873; *C.* **1902** I, 1428). — Verwendung von N-Arylderivaten des 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinons zur Darstellung von Farbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 131873.

1.5 - Bis - benzamino - 2 - methyl - anthrachinon $C_{29}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

x.x.x - Trichlor - 1.5 - diamino - 2 - methyl - anthrachinon $C_{15}H_9O_2N_2Cl_3$. *B.* Man behandelt 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon, suspendiert in Chloroform, mit Chlor (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614). — Rote Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.

x.x.x - Tribrom - 1.5 - diamino - 2 - methyl - anthrachinon $C_{15}H_9O_2N_2Br_3$. *B.* Man behandelt 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon, suspendiert in Eisessig, mit Brom (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* **1902** II, 614). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol), die bei 300° noch nicht schmelzen.

1.3.x-Triamino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{13}O_2N_3$. *B.* Aus 3'.5'.x-Triamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen für sich oder mit Säuren, Salzlösungen oder Nitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Gelbrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, sehr wenig in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löst sich in konz. Schwefelsäure fast farblos; die Lösung wird beim Erhitzen nach Zusatz von Borsäure rötlich.

3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivat des 5-Methyl-2-phenyl-indandions-(1.3)* $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_4(:O)_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 813).

2-Anilino-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3), 2-Anilino-1.3-diketo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden $C_{22}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 814) mit wenig überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (BLANK, *B.* **29**, 2380). — Goldgelbe Nadeln. F: 169°. Leicht loslich in warmem Alkohol und Benzol, in kaltem Chloroform und Aceton, schwer in warmem Äther.

2. *Aminoderivat des 2-m-Tolyl-indandions-(1.3)* $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_9H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 814).

2-Anilino-2-m-tolyl-indandion-(1.3), β-Anilino-α.γ-diketo-β-m-tolyl-hydrinden $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Chlor- oder 2-Brom-2-m-tolyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 814) mit Anilin (BRAUN, *B.* **28**, 1390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

3. *Aminoderivat des 1.2(?)-Dimethyl-anthrachinons* $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 814).

5.8 - Dianilino - 1.2 (?) - dimethyl - anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.2(?)-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 814) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1315). — Dunkelblaue Krystalle (aus Xylol). Leicht löslich in Benzol, Xylol, Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

4. *Aminoderivat des 1.3-Dimethyl-anthrachinons* $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 815).

5.8 - Dianilino - 1.3 - dimethyl - anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EDER, WIDMER, BÜTLER (*Helv. chim. Acta* **7**, 344) und von LOCHER, FIERZ (*Helv. chim. Acta* **10**, 648).

(Bd. VII, S. 815) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1317). — Dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

5. ***Aminoderivat des 1.4 - Dimethyl - anthrachinons*** $C_{16}H_{12}O_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 815).

5.8 - Dianilino - 1.4 - dimethyl - anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Man kocht 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1319). — Dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

6. ***Aminoderivate des 2.6 - Dimethyl - anthrachinons*** $C_{16}H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 815).

1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 816) mit siedender Natriumsulfidlösung (SEER, *M.* **32**, 160). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 255—256°. — Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid entsteht 1.5-Dijod-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 816). Gibt mit 1-Jod-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-2.6-dimethyl-anthrachinon (s. u.).

1.5 - Bis - [anthrachinonyl - (1) - amino] - 2.6 - dimethyl - anthrachinon $C_{44}H_{26}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon (s. o.) mit 1-Jod-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol (SEER, *M.* **32**, 162). — Rote Nädelchen (aus Chinolin). Sehr wenig löslich in Nitrobenzol, etwas leichter in Chinolin. In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. — Gibt mit der alkal. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ eine dunkelbraune Küpe.

7. ***Aminoderivat des 2.7 - Dimethyl - anthrachinons***[1]) $C_{16}H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 816).

x.x - Diamino - 2.7 - dimethyl - anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_{14}H_4O_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion des x.x-Dinitro-2.7-dimethyl-anthrachinons (Bd. VII, S. 816) mit Zinnchlorür und Kalilauge (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 133). — Granatrot. F: 208—209°.

4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate des a-Benzal-a-benzoyl-acetons*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 816).

α-[4-Dimethylamino-benzal]-α-benzoyl-aceton $C_{19}H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) unter Zusatz von Piperidin bei 160° (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1744). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 184°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

α - [α - Anilino - benzal] - α - benzoyl - aceton, [α-Anilino-benzal]-acetyl-benzoyl-methan $C_{23}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_5):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu den Artikel Acetyldibenzoylmethan-monoanil, Bd. XII, S. 213.

2. ***Aminoderivat des a.a-Dibenzoyl-propylens*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $(C_6H_5\cdot CO)_2C:CH\cdot CH_3$.

β - Anilino - α.α - dibenzoyl - α - propylen $C_{23}H_{19}O_2N$ = $(C_6H_5\cdot CO)_2C:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu den Artikel Acetyldibenzoylmethan-monoanil, Bd. XII, S. 213.

3. ***Aminoderivat des 1.2.4 - Trimethyl - anthrachinons*** $C_{17}H_{14}O_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_3$ (Bd. VII, S. 817).

x-Amino-1.2.4-trimethyl-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_3C_{14}H_4O_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer Lösung von β-[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] (Bd. VII, S. 818) in Eisessig mit Zinn und zeitweiligem Zusatz von rauchender Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 138). — Rote krystallinische Masse (aus Alkohol durch Wasser). F: 154—155°. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in dunkelroten Nadeln. Unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol.

---

[1]) Diese Konstitution der Bd. VII [1925], S. 816 auf Grund der damals vorliegenden Literaturangaben als 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon bezeichneten Verbindung wurde von der I. G. Farbenindustrie A.-G., *C.* **1928** II, 1821 und von DIELS, ALDER, *B.* **62** [1929], 2368 bewiesen.

4. ***Aminoderivat des ms-Acetonyl-phenanthrons*** $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_9O$.

ms-Amino-ms-acetonyl-phenanthron $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1032. — *B.* Beim Schütteln eines Gemenges aus 50 g Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796), 60 g Aceton und 40 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 270). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Acetonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 355) (J., ST.). — Rhombenförmige Tafeln (aus ammoniakhaltigem Aceton). Bräunt sich bei 120° und schmilzt unter Zersetzung gegen 130° (J., ST.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol (J., ST.). Löst sich leicht in konz. Salzsäure; die Lösung färbt sich rasch grün und scheidet beim Stehen einen dunkelindigoblauen Niederschlag aus; filtriert man den Niederschlag ab, gibt zum Filtrat Wasser und läßt stehen, so fällt Acetonphenanthrenchinon aus (J., ST.). Auch Ameisensäure und konz. Oxalsäurelösung bewirken Bildung von Acetonphenanthrenchinon, ohne daß die blaue Verbindung entsteht (J., ST.). Essigsäure fällt ebenfalls Acetonphenanthrenchinon, aber gleichzeitig wird viel Phenanthrenchinon gebildet (J., ST.).

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$ / $C(NH_2) \cdot CO$ (Formel)

k) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4)*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 822).

3-Amino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \langle {CO \cdot C \cdot C_6H_5 \atop CO \cdot C \cdot NH_2} \rangle$. *B.* Beim Stehen einer mit Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 822) (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 38; vgl. Z., *A.* **240**, 141). — Rote Blätter (aus Alkohol). F: 173,5—174°; sublimiert unzersetzt; wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform (Z., B.). Kaum löslich in wäßr. Natronlauge; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure und heißer konz. Salzsäure (Z., B.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge sowie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140—150° in Ammoniak und 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) zersetzt (Z., B.). Über Einw. von Essigsäureanhydrid vgl. Z., B., *A.* **226**, 39; Z., *A.* **240**, 141.

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino- oder 3-Methylamino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) mit wäßriger schwefliger Säure auf 130—140° (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 42). — Stahlblaue Nadeln (aus Benzol). F: 186—187°. Löslich in Alkohol. Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4).

3-Methylamino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \langle {CO \cdot C \cdot C_6H_5 \atop CO \cdot C \cdot NH \cdot CH_3} \rangle$. *B.* Durch Vermischen des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4) mit Methylaminlösung und etwas Natron; man reinigt durch Lösen in konz. Salzsäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 39; vgl. Z., *A.* **240**, 141). — Tiefrote Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure mit roter Farbe (Z., B.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) und Methylamin (Z., B.).

3-Anilino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) $C_{22}H_{15}O_2N = C_6H_4 \langle {CO \cdot C \cdot C_6H_5 \atop CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5} \rangle$. *B.* Aus 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) und Anilin bei Gegenwart von Alkali (Z., B., *A.* **226**, 40; vgl. Z., *A.* **240**, 141). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 158—158,5°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol; in konz. Schwefelsäure unzersetzt mit tiefvioletter Farbe löslich (Z., B.).

2. ***Aminoderivate des 2-Benzal-indandions-(1.3)*** $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C_9H_4(:O)_2$ (Bd. VII, S. 823).

2-[4-Amino-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[4-amino-benzal]-hydrinden $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 < {CO \atop CO} > C : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus Indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 694) und 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) durch Kochen in Alkohol oder durch Zusammenschmelzen

(Noelting, Blum, *B.* **34**, 2468). — Blau schimmernde Blättchen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle lebhaft goldgelb.

2-[4-Dimethylamino-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[4-dimethylamino-benzal]-hydrinden $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indandion-(1.3) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch Kochen in Alkohol oder Erhitzen für sich auf 150° (N., B., *B.* **34**, 2467). — Stahlblaue Krystalle (aus viel Alkohol); zinnoberfarbige Drusen (aus Benzol). F: 99°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heißem Eisessig; löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle lebhaft rot.

2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[3-nitro-4-dimethylamino-benzal]-hydrinden $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indandion-(1.3) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) durch Kochen in Alkohol oder durch Zusammenschmelzen (N., B., *B.* **34**, 2468). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 221°.

2. Aminoderivate des 1.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-dions-(2.5) $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H_2(:O)_2$.

4-Amino-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5) $C_{17}H_{13}O_2N =$ $\begin{matrix}C_6H_5\cdot HC - CO\\ OC\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}{>}C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit dem 4-Imid des 1.3-Diphenyl-cyclopentan-trions-(2.4.5), Bd. VII, S. 875.

4-Anilino-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5) $C_{23}H_{17}O_2N =$ $\begin{matrix}C_6H_5\cdot HC - CO\\ OC\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}{>}C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentan-trions-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

l) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Aminoderivat des 2.6-Diphenyl-p-chinons $C_{18}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2(:O)_2$ (Bd. VII, S. 825).

3-Anilino-2.6-diphenyl-p-chinon $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C{<}^{CH\text{——}CO}_{CO\cdot C(C_6H_5)}{>}C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von 0,4 g 2.6-Diphenyl-p-chinon (Bd. VII, S. 825) und 0,5 g Anilin in 20 ccm Alkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade (Borsche, *A.* **312**, 231). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 167°.

2. Aminoderivate des 2-Benzhydryl-p-chinons $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(:O)_2$.

5-Benzamino-2-benzhydryl-p-chinon $C_{26}H_{19}O_3N =$ $(C_6H_5)_2CH\cdot C{<}^{CH\cdot CO}_{CO\cdot CH}{>}C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei vorsichtigem Zutröpfeln einer mit 20 g Eisessig verd. Lösung von 4 g Chromsäure in 4 g Wasser zu einer heißen Lösung von 4 g 3.4-Bis-benzamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 274) in 100 g Eisessig auf dem Wasserbade (Thomae, *J. pr.* [2] **71**, 572). — Gelbe Nadeln. F: 163°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin. Kaliumhydroxyd gibt selbst in einer ganz verd. alkoh. Lösung eine unbeständige violette Farbenreaktion.

2-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-p-chinon-monoxim bezw. 5 oder 6-Nitroso-4′.4″-bis-dimethylamino-2 oder 3-oxy-triphenylmethan, 4-Nitroso-2 oder 3-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-phenol $C_{23}H_{25}O_2N_3 = HO\cdot N{:}C_6H_3(:O)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Chinon-oxim (bezw. p-Nitroso-phenol, Bd. VII, S. 622) mit 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (Möhlau, Klopfer, *B.* **32**, 2153). — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 217°. Die Lösung in verd. Säuren ist orangegelb, die in Alkohol goldgelb, nach Zusatz von alkoh. Kalilauge hellgelb.

m) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate des α.γ-Diketo-β-[inden-(1)-yliden-(3)]-hydrindens*** $C_{18}H_{10}O_2$.

α.γ-Diketo-β-[1-p-toluidino-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden $C_{25}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\lessdot{}^{C_6H_4}_{CH}\!>C:C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ ist desmotrop mit [Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-p-tolylimid, Bindon-mono-p-tolylimid, Bd. XII, S. 915.

α.γ-Diketo-β-[1-(2.4.5-trimethyl-anilino)-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden $C_{27}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C\lessdot{}^{C_6H_4}_{CH}\!>C:C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ ist desmotrop mit [Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-[2.4.5-trimethyl-anil], Bindon-mono-[2.4.5-trimethyl-anil], Bd. XII, S. 1153.

α.γ-Diketo-β-[1-β-naphthylamino-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden $C_{28}H_{17}O_2N$ = $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C\lessdot{}^{C_6H_4}_{CH}\!>C:C<^{CO}_{CO}>C_6H_4$ ist desmotrop mit [Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-β-naphthylimid, Bindon-mono-β-naphthylimid, Bd. XII, S. 1283.

2. ***Aminoderivate des Naphthacenchinons*** $C_{18}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CO)_2C_6H_4$ (Bd. VII, S. 826).

9-Amino-naphthacenchinon[1] $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) mit konz. Ammoniak bei 200° unter Druck oder bei der Einw. von trocknem Ammoniak bei 200—300° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 415). — Tiefbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 290—292°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

9-Anilino-naphthacenchinon[1] $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) beim Kochen mit Anilin (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 118). — Rote Blättchen. F: 245°. Liefert mit Schwefelsäure eine fluorescierende Lösung.

9.10-Dianilino-naphthacenchinon[1] $C_{30}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 9.10-Dichlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) mit Anilin auf ca. 180° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1282). — Braune kupferglänzende Blättchen (aus Eisessig), die im durchfallenden Lichte grauviolett erscheinen. F: gegen 245°.

3. ***Aminoderivat des Chrysochinons*** $C_{18}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (Bd. VII, S. 827).

x-Amino-chrysochinon $C_{18}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_{18}H_9O_2$. *B.* Entsteht intermediär bei der Reduktion von Nitrochrysochinon (Bd. VII, S. 828) in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure (ABEGG, *B.* **24**, 954). Das nicht rein erhaltene Hydrojodid entsteht durch Autoxydation des unbeständigen jodwasserstoffsauren Aminochrysohydrochinons an der Luft, welches bei kurzem Kochen des Nitrochrysochinons mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht (A.). — $2C_{18}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 1.2-Dibenzoyl-benzols*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_6H_5)_2$ (Bd. VII, S. 828).

1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 314, 318, 344. — *B.* Man oxydiert 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan (Syst. No. 2641) oder dessen Dimeres in verd. Mineralsäuren mit Kaliumdichromat- oder besser mit Eisenchlorid-Lösung (HALLER,

[1]) Bezifferung der vom Namen „Naphthacenchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

GUYOT, *C. r.* **125**, 287; *Bl.* [3] **25**, 320; *A. ch.* [8] **19**, 322, 324). Durch Einwirkung von Chloranil auf 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (S. 124) in Benzol in Gegenwart von etwas wäßr. Alkohol (G., PIGNET, *C. r.* **146**, 986; G., HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 341). — Blaßgelbe Prismen. F: 207° (G., P.; HALLER, Privatmitteilung). Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol (H., G., *C. r.* **125**, 287; *Bl.* [3] **25**, 320). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Eingießen der Lösung in viel kaltes Wasser indigoblau wird und sich dann entfärbt (H., G., *C. r.* **125**, 287; *Bl.* [3] **25**, 321; *A. ch.* [8] **19**, 342). Auch die salzsaure Lösung ist intensiv indigoblau; sie entfärbt sich jedoch leicht unter Abscheidung der Base (H., G., *C. r.* **125**, 288; *Bl.* [3] **25**, 322; *A. ch.* [8] **19**, 322). — Wird durch Natriumamalgam zu 1.2-Bis-[4-dimethylamino-α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. XIII, S. 822) reduziert (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 350). Liefert bei der Kalischmelze 2 Mol. 4-Dimethylamino-benzoesäure (G., H., *A. ch.* [8] **19**, 346). Bildet mit Hydrazin 1.4-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazin (Syst. No. 3757) (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 347). Reagiert mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Bildung eines Dioxims (s. u.), aber mit nur 1 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons (Syst. No. 2064) (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 349). Vereinigt sich unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure oder von Phosphoroxychlorid mit je 1 Mol. Benzol, Toluol oder Anisol zu Verbindungen der Formel $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(R)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (H., G., *C. r.* **137**, 607; G., STÄHLING, *C. r.* **138**, 211; *Bl.* [3] **33**, 1152; H., G., *A. ch.* [8] **19**, 343; H., Privatmitteilung). Die Kondensation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid führt zur Bildung von Phthalgrün (S. 246) (H., G., *C.* **1903** I, 85; *C. r.* **137**, 608). — Zinkchloriddoppelsalz. Bronzeglänzende Nadeln (H., G., *C. r.* **125**, 288; *Bl.* [3] **25**, 322; *A. ch.* [8] **19**, 322.

Dioxim $C_{24}H_{26}O_2N_4 = C_6H_4[C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1.2-Bis-[4-(dimethylamino)-benzoyl]-benzol (S. 228), gelöst in Methylalkohol, mit einer alkoh. Hydroxylaminlösung (GUYOT, PIGNET, *C. r.* **146**, 986; G., HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 349). — Krystalle. F: 230° (Zers.).

1-[4-Dimethylamino-benzoyl]-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzol $C_{26}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4'-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (S. 124) durch Oxydation mit Chloranil (GUYOT, PIGNET, *C. r.* **146**, 987; G., HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 347). — F: 110°.

2. ***Aminoderivate des 1.3-Dibenzoyl-benzols*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_6H_5)_2$ (Bd. VII, S. 829).

4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol, Aminoisophthalophenon $C_{20}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Anilin mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220—230° und hydrolysiert das so gebildete 4-Benzamino-1.3-dibenzoyl-benzol mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **85**, 1664). — Gelbe Platten (aus Chloroform). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform.

Acetylderivat $C_{22}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (CH., L., *Soc.* **85**, 1665). — Blaßgelbe Platten. F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform.

Benzoylderivat $C_{27}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade, zuletzt unter Zusatz verdünnter Kaliumdicarbonatlösung (CH., L., *Soc.* **85**, 1665). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Amino-1.3-dibenzoylbenzol. — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 156°.

x.x-Diamino-[1.3-dibenzoyl-benzol], α-Diaminoisophthalophenon $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{20}H_{12}O_2$. *B.* Aus α-Dinitroisophthalophenon (Bd. VII, S. 829) mit Zinn und Essigsäure (ADOR, *B.* **13**, 322).

x.x-Diamino-[1.3-dibenzoyl-benzol], β-Diaminoisophthalophenon $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{20}H_{12}O_2$. *B.* Aus β-Dinitroisophthalophenon (Bd. VII, S. 829) durch Zinn und Essigsäure (A., *B.* **13**, 322). — Amorph. Fängt bei 70° an, sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

3. ***Aminoderivate eines Dibenzoyl-benzols mit unbekannter Stellung der Benzoylgruppen*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO\cdot C_6H_5)_2$.

x.x'.x''-Tris-dimethylamino-[x.x-dibenzoyl-benzol] $C_{26}H_{29}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3[CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. Die früher von MICHLER (*B.* **9**, 717, 718; MICH., DUPERTUIS, *B.* **9**, 1899, 1900) so formulierte Verbindung ist als N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff erkannt und als solcher Bd. XII, S. 418 eingeordnet worden.

x.x'.x''-Tris-diäthylamino-[x.x-dibenzoyl-benzol] $C_{32}H_{41}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3[CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Die von MICHLER, GRADMANN (*B.* **9**, 1913) so formulierte Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, Bd. XII, S. 422.

3. Aminoderivate des α-Benzhydryl-α-benzoyl-acetons $C_{23}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Bd. VII, S. 831).

α-[4-Dimethylamino-benzhydryl]-α-benzoyl-aceton $C_{25}H_{25}O_2N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1079. — *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) (F., *C. r.* **145**, 1291). — Blaß schwefelgelbe Krystalle. F: 157—158° (F., *C. r.* **145**, 1291).

α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-α-benzoyl-aceton $C_{27}H_{30}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. Zur Konstitution vgl. F., *C. r.* **146**, 1042, 1277; *A. ch.* [8] **18**, 419. — *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Benzoylaceton, am besten in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 406, 540). — Krystalle. F: 159—160° (unkorr.); schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol (F., *A. ch.* [8] **18**, 549). — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl-aceton (S. 111) und Benzoesäure, sowie gleichzeitig in ω-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124) und Essigsäure gespalten (F., *C. r.* **146**, 1042; *A. ch.* [8] **18**, 551). Die kalt bereitete, farblose essigsaure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau, indem Spaltung in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Benzoylaceton eintritt (F., *C. r.* **144**, 643; **146**, 1278; *A. ch.* [8] **18**, 425, 426, 549).

n) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat des β.β-Dibenzoyl-styrols*** $C_{22}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)_2$.

α-Anilino-β.β-dibenzoyl-styrol $C_{28}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)_2$ ist desmotrop mit Tribenzoylmethan-monoanil $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$, Bd. XII, S. 213.

2. ***Aminoderivat des ms-Phenacyl-phenanthrons*** $C_{22}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{14}H_9O$.

ms-Amino-ms-phenacyl-phenanthron $C_{22}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von 20 g Phenanthrenchinon und 14 g Acetophenon mit überschüssigem, sehr konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1034). Durch Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Acetophenonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 371) (J., M.). — Farblose sechsseitige Platten (durch Verdunsten einer ammoniakalisch-ätherischen Lösung). F: 160° (Zers.).

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2$ an $C(NH_2)\cdot CO$, Phenanthronring]

o) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_2$.

Aminoderivat des 2-Benzhydryl-naphthochinons-(1.4) $C_{23}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 837).

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-(dimethylamino)-phenyl]-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-methan $C_{27}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_4<\substack{CO\cdot C\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2 \\ CO\cdot CH}$. *B.* Aus α-Naphthochinon durch 4-stdg. Erwärmen mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2150). Beim Durchleiten von Luft durch eine mit Ammoniak versetzte alkoh. Lösung des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-methans (Bd. XIII, S. 823) (M., KEGEL, *B.* **33**, 2866). — Violettrote Blättchen (aus Äther). Erweicht bei 132° und schmilzt bei 152°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Benzol; die Lösung in verdünnten Säuren ist hellgelb (M., KL.).

p) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_2$.

4.4'-Diamino-2.2'-dibenzoyl-diphenyl, 2.2'-Dibenzoyl-benzidin $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man unterwirft das 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung und behandelt das

entstandene, nicht näher beschriebene 3.3'-Dibenzoyl-hydrazobenzol mit heißer verdünnter Schwefelsäure (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 431). — Hellgelber Firniß. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen fluorescieren grün.

q) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-36}O_2$.

9.10 - Diamino - 9.10 - diphenacyl-phenanthren - dihydrid $C_{30}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 20 g Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) und 28 g Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit einem großen Überschuß von alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1033). — Nadeln. Kann nicht umkrystallisiert werden, da Zersetzung eintritt. Zersetzt sich auch beim Erhitzen gegen 150°. — Gibt bei der Hydrolyse mit Oxalsäure Acetophenonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 371).

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2$ $CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$
$C(NH_2)-C(NH_2)$

r) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_2$.

2.5 - Bis - [4.4' - dimethylamino - benzhydryl] - p - chinon $C_{40}H_{44}O_2N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C{<}{CH\cdot CO \atop CO\cdot CH}{>}C\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von Chinon mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2148). — Krystalle (aus Benzol). F: 245°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Benzol. Oxydationsmittel färben die sauren Lösungen blaugrün.

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivat einer Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_3$.

β-Amino-ζ-oxo-δ-methyl-γ.ε-dibenzoyl-β-heptylen $C_{22}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu den Artikel Monoimid des β-Methyl-α.γ-diacetyl-α.γ-dibenzoyl-propans $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$(?), Bd. VII, S. 897.

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate des 5-Benzoyl-naphthochinons-(1.4)*** $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 876).

2 oder 3 - Anilino - 5 - benzoyl - naphthochinon - (1.4) $C_{23}H_{15}O_3N$, Formel I oder II bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung von 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin auf dem Wasserbade (KEGEL, *A.* **247**, 184). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 199° bis 200°. — Liefert beim Kochen mit verdünntem alkoholischem Alkali 2 oder 3-Oxy-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 480).

I. O, $\cdot NH\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot CO$ O
II. O, $\cdot NH\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot CO$ O

2 oder 3-p-Toluidino - 5 - benzoyl-naphthochinon - (1.4) $C_{24}H_{17}O_3N$, Formel III oder IV bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Benzoyl-naphthochi-

III. O, $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $C_6H_5\cdot CO$ O .
IV. O, $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $C_6H_5\cdot CO$ O

non-(1.4) und p-Toluidin (KEGEL, *A.* **247**, 185). — Dunkelrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 196—197°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***Aminoderivat des 6-Benzoyl-naphthochinons-(1.4)*** $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VII, S. 876).

2 oder 3-Anilino-6-benzoyl-naphthochinon-(1.4) $C_{23}H_{15}O_3N$, Formel V oder VI bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) und Anilin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (KEGEL, *A.* **247**, 187). — Dunkelrote, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 209—210°. Fast unlöslich in Alkohol.

V. $C_6H_5 \cdot CO \cdot$ [Naphthochinon-Ring mit O, O und $\cdot NH \cdot C_6H_5$]

VI. $C_6H_5 \cdot CO \cdot$ [Naphthochinon-Ring mit O, O und $\cdot NH \cdot C_6H_5$]

4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$.

Verbindung $C_6H_4O_5N_4 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown C(:N \cdot OH) \cdot CO \diagup \end{matrix} C \cdot NO$. Vgl. hierzu den Artikel 2-Imid-1.3.5-trioxim des Cyclohexanhexons, Bd. VII, S. 907.

Diaminodichinoyl $C_6H_4O_4N_2 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CO \cdot CO \diagup \end{matrix} C \cdot NH_2$. Vgl. hierzu den Artikel p-Diimid des Dioxydichinoyls, Bd. VIII, S. 536.

Verbindung $C_6H_4N_2S_4 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup CS \cdot CS \diagdown \\ \diagdown CS \cdot CS \diagup \end{matrix} C \cdot NH_2$. Vgl. hierzu die Angabe über die Einw. von Salzsäure auf „p-Phenylendiamin-tetrakis-thiosulfonsäure-(2.3.5.6)", Bd. XIII, S. 842.

b) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$.

3-Anilino-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot HC \lt \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \gt C_6H_4 \\ \diagdown CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 900) mit Anilin in Alkohol (STADLER, *B.* **35**, 3958). — Rotbraune Nädelchen. Unlöslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Kali sind rot.

c) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$.

2.2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianil-(4.4') $C_{44}H_{30}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) beim Erwärmen von Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') (Bd. VII, S. 901) mit Anilin und wenig Alkohol zum Sieden (KORN, *B.* **17**, 3022). — Dunkelrote, metallglänzende Blätter. F: 248—250°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien; löslich in Eisessig; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{44}H_{30}O_2N_4 + 2HCl$. Scheidet sich aus der Lösung des 2.2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianils-(4.4') in kalter konzentrierter Salzsäure auf Zusatz von Wasser in Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[Formel: $C{=}C \cdot NH \cdot C_6H_5$, $C{-}CO$, $N \cdot C_6H_5$ — $C_6H_5 \cdot HN \cdot C{=}C$, $OC\ C$, $C_6H_5 \cdot N$]

J. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_2$.

Oxim des 1-Anilino-p-menthanol-(8)-ons-(2), 1-Anilino-8-oxy-tetrahydrocarvoxim, α-Terpineol-nitrolanilin $C_{16}H_{24}O_2N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Nitrosochlorids des dl-α-Terpineols (Bd. VI, S. 60) mit einer Lösung von 10 ccm Anilin in 20—25 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* **277**, 121). — Prismen (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol.

b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$.

Derivate des 4-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) $C_8H_{13}O_2N = H_2N\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\cdot CH\\CH_2\text{————}CO\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$.

Verbindung $C_{11}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C:N(:O)\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\cdot CH\\CH_2-C(:N\cdot OH)\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2C\!<\!\underset{O}{\text{—}}\!>\!N\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\cdot CH\\CH_2-C(:N\cdot OH)\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4190.

Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\cdot CH\\CH_2-C(:N\cdot OH)\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\!<\!\underset{O}{\text{—}}\!>\!N\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\cdot CH\\CH_2-C(:N\cdot OH)\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$ und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-ons-(6)*** $C_7H_8O_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4O$ (Bd. VIII, S. 17).

2.4.5-Tribrom-3-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 3.5.6-Tribrom-4-anilino-2-methyl-o-chinol[1] $C_{13}H_{10}O_2NBr_3 = BrC\!<\!\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_5):CBr\\CBr\text{————}CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.4.6-Tribrom-5-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-on-(2), Bd. XII, S. 222.

2. ***Aminoderivate des 1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-ons-(4)*** $C_7H_8O_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4O$ (Bd. VIII, S. 17).

3.5.6-Trihalogen-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Trihalogen-3-anilino-4-methyl-p-chinol[1] $C_{13}H_{10}O_2NHlg_3 = OC\!<\!\begin{matrix}CHlg:C(NH\cdot C_6H_5)\\CHlg\text{=====}CHlg\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ sind desmotrop mit 2.3.5-Trihalogen-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), Bd. XII, S. 221.

1¹-Chlor-3.5.6-tribrom-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3-anilino-4-chlormethyl-p-chinol[1] $C_{13}H_9O_2NClBr_3 = OC\!<\!\begin{matrix}CBr:C(NH\cdot C_6H_5)\\CBr\text{=====}CBr\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\OH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1¹-Chlor-2.3.5-tribrom-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), Bd. XII, S. 221.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Chinol" bezw. „p-Chinol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 31).

3-Amino-2-oxy-benzaldehyd, 3-Amino-salicylaldehyd[1] $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) mit Zinnchlorür und Salzsäure (MÜLLER, *B.* **42**, 3700). — Läßt sich nach dem SANDMEYERschen Verfahren in 3-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) überführen. — Zinndoppelverbindung. Krystalle.

CHO · OH · NH_2

4-Dimethylamino-2-oxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-salicylaldehyd[1] $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und Formaldehyd analog dem 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* **1900** I, 238). — Prismen oder Blättchen. F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Sehr leicht löslich in Salzsäure; krystallisiert beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

CHO · OH · $N(CH_3)_2$

4-Diäthylamino-2-oxy-benzaldehyd, 4-Diäthylamino-salicylaldehyd $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen. F: 67° (G. & Co., D. R. P. 105103; *Frdl.* **5**, 107).

5-Nitro-4-dimethylamino-2-phenylsulfon-benzaldehyd, 4-Nitro-5-[dimethylamino]-2-formyl-diphenylsulfon $C_{15}H_{14}O_5N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) mit Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2), Natriumacetat und etwas Alkohol unter Druck auf 150° (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 866). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 196°. Löslich in siedendem Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol.

2. ***Aminoderivate des 3-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 58).

4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt die aus Alloxan und o-Anisidin erhältliche Verbindung $OC\!<\!{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}\!>\!C(OH) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot O \cdot CH_3$ (Syst. No. 3775) in auf 160° erhitzte Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* **1900** I, 1114). Aus o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und Formaldehyd, analog dem 4-[Methylamino]-benzaldehyd (S. 31) (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). Aus 4-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 385) durch Kochen mit Schwefel und alkoh. Natronlauge, neben 4-Amino-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 590) (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3100). — Gelbe Nadeln. F: 102° (K., J.-J.), 101—102° (B. & S.), 98° (G. & Co.). Löslich in heißem Wasser und fast allen üblichen Lösungsmitteln; löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe (K., J.-J.). — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen in Vanillin überführen (B. & S.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 172—174° (Zers.) (B. & S.).

CHO · O·CH_3 · NH_2

4-Amino-3-äthoxy-benzaldehyd $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359) und Formaldehyd analog der vorangehenden Verbindung (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 927). — F: 67°.

4-Amino-3-methoxy-benzaldoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol und einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol.

4-Acetamino-3-methoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3102). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 147°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit 2,4-Dinitrotoluol unter Zusatz von Piperidin bei 160—180° 2'.4'-Dinitro-4-acetamino-3-methoxy-stilben (Bd. XIII, S. 722). Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 10-stdg. Erhitzen auf 180° 4-Acetamino-3-methoxy-zimtsäure (Syst. No. 1911).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-acetophenons* $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 85).

4-Dimethylamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bildet sich in geringer Menge, neben der als Hauptprodukt entstehenden Verbindung $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (s. bei 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin) beim Schmelzen von 1 Tl. 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2643) mit 5 Tln. Ätzalkali (v. PECHMANN, SCHAAL, *B.* **32**, 3691). — Blättchen (aus Ligroin). F: 120°. Löslich in Säuren und Alkalien. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung schwarzviolett.

$CO \cdot CH_3$, $\cdot OH$, $N(CH_3)_2$

5-Amino-2-oxy-acetophenon $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-tägiger Elektrolyse von 10 g 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288), gelöst in 150 g konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **29**, 3034). Durch 15 Minuten langes Kochen des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. u.) mit konz. Salzsäure (KUNCKELL, *B.* **34**, 125). — Gelbgrüne Nadeln, goldgelbe Blätter (aus Wasser). F: 110° (G.), 105° (K.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (G.), leicht in Alkohol und Äther (K.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Blättchen. F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (K.).

$CO \cdot CH_3$, $\cdot OH$, $H_2N \cdot$

5-Amino-2-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenons (s. u.) mit Salzsäure (K., *B.* **34**, 127). — Gelbe Nadeln. F: 60°. Löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Schuppen. F: 215°. Färbt sich am Licht bald rötlich.

5-Acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 30 g Aluminiumchlorid in eine stark belichtete Lösung von 10 g Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) und 20 g Acetylbromid in Schwefelkohlenstoff (K., *B.* **34**, 124). — Gelbe, würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Ätzalkalien, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in verd. Säuren. — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Citronengelbe Blättchen. F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenon $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. o.) mit Äthyljodid (K., *B.* **34**, 126). — Nadeln. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol.

5-Acetamino-2-oxy-acetophenonoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln. F: 160° (K., *B.* **34**, 126).

ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon $C_8H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen des ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenons (s. u.) mit Salzsäure (K., *B.* **34**, 128). — Gelblichgrüne Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. Zersetzt sich an der Luft bald. Die alkal. Lösungen färben sich intensiv rot.

ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von 10 g Phenacetin und 20 g Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., *B.* **34**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (K.). Unlöslich in Säuren (K.). Löst sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe; Essigsäure fällt aus diesen Lösungen einen roten Niederschlag [leicht löslich in Alkohol, Alkalien und konz. Schwefelsäure] (K.; vgl. SCHÜLER, Dissert. [Rostock 1903], S. 42).

x-Nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Eintropfen von konz. Salpetersäure in eine stark gekühlte Eisessiglösung des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. o.) (K., *B.* **34**, 126). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

x-Nitro-5-acetamino-2-äthoxy-acetophenon $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Zutropfen von konz. Salpetersäure zu einer essigsauren Lösung des 5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenons (s. o.) (K., *B.* **34**, 127). — F: 125°.

2. *Aminoderivate des 4-Oxy-acetophenons* $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 87).

ω-Amino-4-oxy-acetophenon, 4-Oxy-phenacylamin $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Phthalimido-4-acetoxy-acetophenon (Syst. No. 3211) mit Eisessig und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2119). — Tafeln. F: 190—193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, unlöslich in Chloroform und Äther. Leicht löslich in Säuren und Basen. Färbt sich an der Luft, besonders in alkal. Lösung schnell rosa. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminomethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 801). — $C_8H_9O_2N + HCl$.

Prismen (aus Alkohol). F: 245—252° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Essigester. — Pikrat. Nadeln. F: 192°.

ω-p-Phenetidino-4-methoxy-acetophenon, [4-Methoxy-phenacyl]-p-phenetidin $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 88) mit 2 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **31**, 170). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther. — Gibt mit konz. Salpetersäure ω-[2-Nitro-4-äthoxy-anilino]-4-methoxy-acetophenon (s. u.).

ω-[2-Nitro-4-äthoxy-anilino]-4-methoxy-acetophenon, 3-Nitro-4-[4-methoxy-phenacylamino]-phenol-äthyläther $C_{17}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zufügen von konz. Salpetersäure zu ω-p-Phenetidino-4-methoxy-acetophenon, gelöst in viel Äther (K., J., *B.* **31**, 170). — Rote Blättchen. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

ω-Benzamino-4-benzoyloxy-acetophenon, N-[4-Benzoyloxy-phenacyl]-benzamid $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Amino-4-oxy-acetophenon nach SCHOTTEN-BAUMANN (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2120). — Nadeln. F: 173—174°.

3. ***Aminoderivate des ω-Oxy-acetophenons*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 90).

4-Amino-ω-oxy-acetophenon, 4-Amino-benzoylcarbinol, 4-Amino-phenacylalkohol $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-ω-acetoxy-acetophenon (s. u.) durch Kochen mit 20%iger Sodalösung (KUNCKELL, *B.* **33**, 2646). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Säuren. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Amino-ω-acetoxy-acetophenon, [4-Amino-phenacyl]-acetat $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von ω-Chlor-4-amino-acetophenon und Kaliumacetat in alkoh. Lösung (K., *B.* **33**, 2646). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Wasser, Alkohol und Säuren.

4-Acetamino-ω-oxy-acetophenon, 4-Acetamino-phenacylalkohol $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Verseifen des 4-Acetamino-ω-acetoxy-acetophenons (s. u.) mit 15%iger Sodalösung in gelinder Wärme (K., *B.* **33**, 2646). — Blättchen. F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol.

4-Acetamino-ω-acetoxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-acetat $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon (S. 49) und Kaliumacetat in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (K., *B.* **33**, 2645). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°.

4-Acetamino-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-benzoat $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon und Kaliumbenzoat in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (K., *B.* **33**, 2645). — Nadeln. F: 200—201°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Bis-[4-acetamino-phenacyl]-selenid-dichlorid $C_{20}H_{20}O_4N_2Cl_2Se = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Auf Zusatz von in etwas Alkohol gelöstem 4-Acetamino-acetophenon (S. 48) zu der äther. Lösung von $SeCl_4$ (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 288). — Gelbes, unbeständiges Krystallpulver. F: 130°. — Zersetzt sich völlig beim Erhitzen mit Salzsäure.

4. ***Aminoderivate des 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 100).

5-Brom-6-oxy-3-[diäthylamino-methyl]-benzaldehyd, 5-Brom-3¹-diäthylamino-6-oxy-m-toluylaldehyd[1] $C_{12}H_{16}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) und Diäthylamin in Benzol (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 260). — Tafeln und Prismen (aus Methylalkohol). F: 146—147° (Zers.). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. — Gibt mit kaltem Eisessig 5.5'-Methylen-bis-[3-brom-salicylaldehyd] (Bd. VIII, S. 436). In der Wärme entsteht mit Eisessig 5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 278).

CHO
HO·
Br· ·$CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

5-Brom-6-oxy-3-[diisoamylamino-methyl]-benzaldehyd, 5-Brom-3[1]-diisoamyl-amino-6-oxy-m-toluylaldehyd [1]) $C_{18}H_{28}O_2NBr = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd und Diisoamylamin in Benzol (AU., SCH., *A.* **344**, 262). — Blättchen (aus Ligroin). F: 72—74°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, mäßig in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid 5-Brom-6-oxy-3-[acetoxymethyl]-benzaldehyd.

5-Brom-6-oxy-3-[methylanilino-methyl]-benzaldehyd, 5-Brom-3[1]-[methyl-anilino]-6-oxy-m-toluylaldehyd [1]) $C_{15}H_{14}O_2NBr = (CH_3)(C_6H_5)N\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CHO$. *B.* Aus Methylanilin und 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd in Benzol (AU., SCH., *A.* **344**, 264). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 116—117°.

Bis-[5-brom-4-oxy-3-formyl-benzyl]-methylamin $C_{17}H_{15}O_4NBr_2 = CH_3\cdot N[CH_2\cdot C_6H_2Br(OH)(CHO)]_2$. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd in Benzol mit wäßr. Methylaminlösung (AUWERS, SCHRÖTER, *A.* **344**, 258). — Gelbliches Pulver. Beginnt bei 136° zu schmelzen und ist bei 141° klar geschmolzen. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 278), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Brom-6-acetoxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd.

5. ***Aminoderivat des 3-Oxymethyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

5-Nitro-2-amino-3-oxymethyl-benzaldehyd-[4-nitro-anil], N-[5-Nitro-2-amino-3-oxymethyl-benzal]-4-nitro-anilin $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MAFFEI (*G.* **58**, 261; *C.* **1928 II**, 1333) als 6-Nitro-2-oxy-3-[4-nitro-phenyl]-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) erkannt worden und daher unter Syst. No. 3508 eingeordnet.

O_2N; $\cdot CH:N\cdot$; $\cdot NO_2$; $HO\cdot H_2C$; NH_2

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 4-Oxy-propiophenons*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 102).

3-Brom-α-anilino-4-methoxy-propiophenon $C_{16}H_{16}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenons (Bd. VIII, S. 104) mit überschüssigem Anilin (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe und fällt aus der Lösung durch Wasser unverändert aus.

Bis-[β-amino-β-(3-brom-4-methoxy-benzoyl)-äthyl]-amin $C_{20}H_{23}O_4N_3Br_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des 3.α.β-Tribrom-4-methoxy-propiophenons (Bd. VIII, S. 105) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 110° (HELL, GAAB, *B.* **29**, 350). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Alkohol).

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-phenylacetons*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 106).

α'-Amino-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α'-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton (Bd. VIII, S. 107) mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RIMINI, *G.* **34 II**, 286). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Liefert mit Ammoniak 2.5-Bis-[4-methoxy-benzyl]-pyrazin (Syst. No. 3540). — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 148°.

3. ***Aminoderivate des 4-Oxy-3-acetyl-toluols (6-Oxy-3-methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 111).

4-Oxy-3-anilinoacetyl-toluol, ω-Anilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) und 5,2 g Anilin in 50 g Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS, *A.* **364**, 169). — Gelbliche Nädelchen (aus Petroläther). F: 82—83°.

CH_3; $\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; OH

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

Leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Löst sich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Oxy-3-[benzoylanilino-acetyl]-toluol, ω-Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon (Bd. IX, S. 152) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Toluol unter Rückfluß (AUWERS, *A.* **364**, 168). Aus ω-Anilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon (S. 237) mit Benzoylchlorid bei 150°, oder in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (AU.). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 172,5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb, löst sie aber farblos.

Oxim $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon und 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge bei Zimmertemperatur (AUWERS, *A.* **364**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform und Äther, schwer in Benzol, Alkohol und Ligroin.

4-Oxy-3-[(benzoyl-p-toluidino)-acetyl]-toluol, ω-[Benzoyl-p-toluidino]-6-oxy-3-methyl-acetophenon $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon und p-Toluidin in siedendem Toluol (AUWERS, *A.* **364**, 172). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193,5°.

4. ***Aminoderivate des 4-Oxyacetyl-toluols (ω-Oxy-4-methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 113).

2-Acetamino-4-acetoxyacetyl-toluol[1], **3-Acetamino-ω-acetoxy-4-methyl-acetophenon**[1] $C_{13}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht ω-Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon (S. 64) 5—6 Stunden mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung (KUNCKELL, *B.* **33**, 2650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ rechts, $CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ unten]

2-Acetamino-4-benzoyloxyacetyl-toluol[1], **3-Acetamino-ω-benzoyloxy-4-methyl-acetophenon**[1] $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon (S. 64) durch Kochen mit Kaliumbenzoat in Alkohol (K., *B.* **33**, 2650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des [α-Oxy-benzyl]-acetons*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 117).

[6-Nitro-3-acetamino-α-oxy-benzyl]-aceton („o-Nitro-m-acetamino-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{12}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd (S. 29) in Aceton und versetzt mit Eis und Barytwasser (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 9). — Farblose Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 62°, wasserfrei bei 142°; leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol (FRIE., FRITSCH). — Wird durch Erwärmen mit Barytwasser in 5.5'-Bis-acetamino-indigo (Syst. No. 3774) übergeführt (FRIE., FRITSCH; vgl. auch EDER, *M.* **24**, 13).

[Formel: Benzolring mit $CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oben, $O_2N \cdot$ links, $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ rechts unten]

2. ***Aminoderivate von eso-Oxyacetyl-m-xylolen ungewisser Stellung*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Amino-2-acetoxyacetyl- oder 6-Amino-4-acetoxyacetyl-m-xylol $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen des bei 126° schmelzenden 4-Amino-2-chloracetyl- oder 6-Amino-4-chloracetyl-m-xylols (S. 67) in Alkohol mit Kaliumacetat (KUNCKELL, *B.* **33**, 2651). — Blättchen. F: 109°.

4-Amino-2-benzoyloxyacetyl- oder 6-Amino-4-benzoyloxyacetyl-m-xylol $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nädelchen. F: 118—119° (K., *B.* **33**, 2651).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KUNCKELL, *Ber. dtsch. Pharm. Ges.* **21**, 451.

e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Oxy-ω-äthyliden-acetophenons*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

2-Äthoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon $C_{18}H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Äthoxy-β-phenylimino-butyrophenon $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 223.

2. ***Aminoderivat des 3-Oxy-ω-äthyliden-acetophenons*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

3-Methoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 223.

3. ***Aminoderivat des 4-Oxy-ω-äthyliden-acetophenons*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

4-Methoxy-ω-[α-anilino-äthyliden]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 223.

4. ***Aminoderivat des ω-[β-Oxy-äthyliden]-acetophenons*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$.

δ-Alkyloxy-α-oxo-γ-amino-α-phenyl-β-butylen $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot Alk$ ist desmotrop mit δ-Alkyloxy-α-oxo-γ-imino-α-phenyl-butan $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot O\cdot Alk$, Bd. VIII, S. 292 und 293.

f) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2$.

3-[4-Äthoxy-anilino]-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{21}H_{23}O_3N = HC{<}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \atop CO\text{———————}CH_2}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(3.5)-mono-[4-äthoxy-anil], [4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcin-mono-[4-äthoxy-anil], Bd. XIII, S. 459.

g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2$.

Methyl-[4-amino-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-2-acetyl-naphthols-(1) (Bd. VIII, S. 150) oder besser des nicht näher beschriebenen 4-[4-Sulfo-benzolazo]-2-acetyl-naphthols-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1949). — Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Eine verdünnte salzsaure Lösung liefert bei Zusatz von Chlorkalklösung 2-Acetyl-naphthochinon-(1.4)-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 869). Mit Eisenchlorid entsteht 2-Acetyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 869). — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Gelbliche Nädelchen. Schwer löslich. — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

[Formel: Naphthalinring mit OH, $\cdot CO\cdot CH_3$, NH_2]

h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-benzophenons*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 155).

5-Amino-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man unterwirft 10 g 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) während 30 Stdn. einer elektrolytischen Reduktion in 150 g

[Formel: $C_6H_5\cdot CO\cdot$ Benzolring mit NH_2 und OH]

konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **29**, 3035). — Orangerote Tafeln (aus heißem Wasser). F: 107°. — $C_{13}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus wenig HCl-haltigem Alkohol).

4'-Dimethylamino-2-oxy-benzophenon $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Entstand einige Male unter Abspaltung von Kohlenoxyd aus 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen auf 260° bei 20 mm Druck (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 306). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Säuren, kaum löslich in kaustischem Alkali.

2. ***Aminoderivate des 3-Oxy-benzophenons*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 157).

4'-Dimethylamino-3-methoxy-benzophenon $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf das aus [3-Methoxy-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 502) und Dimethylanilin mittels Phosphoroxychlorid erhaltene Kondensationsprodukt (Höchster Farbw., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165). — Gelblichweiße Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Löslich in starker Salzsäure, durch Wasser fällbar.

4'-Dimethylamino-3-äthoxy-benzophenon $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 90°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol; löslich in starker Salzsäure.

4'-Dimethylamino-3-benzyloxy-benzophenon $C_{22}H_{21}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der der beiden vorhergehenden Verbindungen (H., F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165). — Grünlichweiße Nadeln oder Blättchen. F: 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol; löslich in starker Salzsäure.

4'-Diäthylamino-3-methoxy-benzophenon $C_{18}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindungen (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, kaum löslich in Salzsäure.

4'-Diäthylamino-3-äthoxy-benzophenon $C_{19}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindungen (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* **3**, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Salzsäure.

3. ***Aminoderivate des 4-Oxy-benzophenons*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 158).

2'-Amino-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von 2'-p-Toluolsulfamino-4-methoxy-benzophenon (s. u.) mit Schwefelsäure und Eisessig (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4278). — Gelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 76°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung in 3-Methoxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) überführen.

2'-p-Toluolsulfamino-4-methoxy-benzophenon $C_{21}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff und Kondensation des entstandenen Chlorids mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (U., B., *B.* **35**, 4278). — Weiße Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 143°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und Äther.

5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man behandelt das aus 2-Nitro-benzaldehyd und Phenol in Eisessig bei Gegenwart von HCl erhältliche Chlor-oxyphenyl-anthranil (Syst. No. 4226) in Alkohol oder Eisessig mit Sn + HCl (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **39**, 1934). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Die durch Diazotieren erhältliche Diazoniumchloridlösung gibt ein beständiges Perbromid, das beim Kochen mit Alkohol eine Verbindung $C_{13}H_6O_2ClBr_3$ (Nadeln; F: 198°) liefert. 5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon läßt sich durch Kochen mit Äthylnitrit + Alkohol in 3'-Chlor-4-oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 161) überführen. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

O.N-Diacetylderivat $C_{17}H_{14}O_4NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., S., *B.* **39**, 1934). — Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol). F: 140°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol; unlöslich in Alkalien.

5'-Nitro-2'-anilino-4-methoxy-benzophenon $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 6'-Chlor-3'-nitro-4-methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 163) mit Anilin und Kaliumcarbonat auf 180° (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 307). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol und Ligroin; die Lösungen sind gelb bis gelbgrün. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Wasser orangegelb. — Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig in 2-Nitro-9-[4-methoxy-phenyl]-acridin (Syst. No. 3121) übergeführt.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 6-Oxy-3-methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 177).

5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2NCl$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-anthranil (Formel II) (Syst. No. 4226) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **39**, 1937). — Gelbe Nädelchen. F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. Die Lösungen in Alkalien sind gelb. — Natriumsalz. Goldglänzende Blättchen (aus verd. Natronlauge). — Hydrochlorid. Fast farblose Nadeln. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt.

I. NH_2, Cl $\cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$ II. $Cl \cdot C_6H_3<\overset{C}{\underset{N}{|}}>O$ $\cdot C_6H_3(CH_3)(HO)$

O.N-Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_4NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., S., *B.* **39**, 1937). — Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4'-Amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4'-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzophenons (Bd. VIII, S. 178) mit alkoh. Schwefelammonium (AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3519). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 137°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$

4'-Amino-6-methoxy-3-methyl-benzophenon $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4'-Nitro-6-methoxy-3-methyl-benzophenons (Bd. VIII, S. 178) mit alkoh. Schwefelammonium (AU., R., *B.* **40**, 3519). — Nädelchen (aus Benzol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich in Äther, Benzol, schwer in Ligroin.

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-3-methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ ***oder des 4'-Oxy-3-methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4'-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-4'-oxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}O_2N$, Formel I oder Formel II. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Fuchsin

I. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ II. $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$

(Bd. XIII, S. 763) mit Wasser im Autoklaven auf 270° (LIEBERMANN, *B.* **16**, 1930). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Löslich in verd. Salzsäure und verd. Kalilauge, schwer löslich in verd. Ammoniak.

O.N-Dibenzoylderivat $C_{28}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{13}H_7O(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (L., *B.* **16**, 1930).

3. ***Aminoderivat des 2'-Oxy-4-methyl-benzophenons*** $C_{14}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 178).

5'-Amino-2'-oxy-4-methyl-benzophenon $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **29**, 3036). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 93°. — $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol).

$(OH)(NH_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

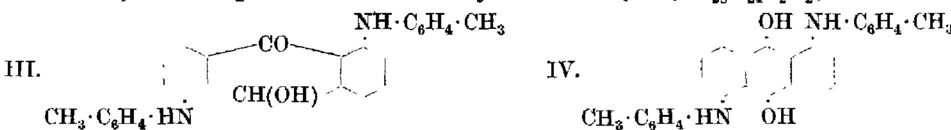
i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivate des ms-Oxy-anthrons $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}>C_6H_4$ (Bd. VIII, S. 190).

1.4-Diamino-10-oxy-anthron-(9) bezw. **1.4-Diamino-9.10-dioxy-anthracen, 1.4-Diamino-anthrahydrochinon-(9.10)** $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Erwärmen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit alkoh. Ammoniaklösung unter Druck auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). — Blättchen von grünem Metallglanz; zerrieben, gelbbraunes Pulver. F: 272° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser mit gelbbrauner Farbe, leicht in verd. Salzsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte gelb und zeigt eine grüne Fluorescenz, die durch Borsäure nicht verstärkt wird. — Beim Kochen mit Nitrobenzol unter Einleiten von Luft oder beim Erhitzen auf 200° mit konz. Schwefelsäure wird 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) gebildet. Auf Zusatz von Natronlauge zur gelbbraunen wäßrigen Lösung nimmt die Lösung violette Farbe an, indem ein Gemisch von 1.4-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 450) und 1.4-Diamino-anthrachinon entsteht.

1.4-Di-p-toluidino-10-oxy-anthron-(9) bezw. **1.4-Di-p-toluidino-9.10-dioxy-anthracen, 1.4-Di-p-toluidino-anthrahydrochinon-(9.10), Leukochinizaringrün** $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}>C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(OH)}\right\}C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 10 Tln. Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 100 Tln. p-Toluidin und 5—10 Tln. Borsäure auf 90—100° im Kohlendioxydstrom und Eingießen der Schmelze in verd. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 91152; *Frdl.* **4**, 318). Durch Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit 10 Tln. p-Toluidin in Gegenwart von 1 Tl. Zinnchlorür und 1 Tl. Borsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 80—100° und Eingießen des Reaktionsproduktes in verd. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 92591; *Frdl.* **4**, 319). In ähnlicher Weise aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 94396; *Frdl.* **4**, 322). — Rechteckige flache Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer (aus Aceton). Sehr leicht löslich in Chloroform; auch sonst in indifferenten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als Chinizaringrün (S. 199); die Lösungen sind orangegelb und fluorescieren grüngelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb (B. & Co., D. R. P. 91152). — Geht durch Oxydation leicht in Chinizaringrün über (B. & Co., D. R. P. 91152). Sulfurierung des Leukochinizaringrüns: B. & Co., D. R. P. 92997; *Frdl.* **4**, 328; Oxydation der entstandenen Sulfonsäure: B. & Co., D. R. P. 93310; *Frdl.* **4**, 327.

1.5-Di-p-toluidino-10-oxy-anthron-(9) bezw. **1.5-Di-p-toluidino-9.10-dioxy-anthracen, 1.5-Di-p-toluidino-anthrahydrochinon-(9.10)** $C_{28}H_{24}O_2N_2$, Formel III



bezw. IV. *B.* Durch Reduktion von 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 206) mit Zinnchlorür + Eisessig (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). — Braungelbe Nadeln (aus Xylol). F: 207°.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenons*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 192).

4-[4-Methoxy-benzalamino]-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4-[Anisal-amino]-ω-anisal-acetophenon, 4'-Anisalamino-4-methoxy-chalkon[1]) $C_{24}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 4-Amino-acetophenon (S. 46) in Gegenwart von alkoh. Kali (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 394). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Schwer löslich in Alkohol, wird durch konz. Schwefelsäure purpurrot gefärbt.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. ***Aminoderivate des 2-Oxy-ω-benzal-acetophenons*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 193).

5-Acetamino-2-oxy-ω-benzal-acetophenon, 5'-Acetamino-2'-oxy-chalkon[1] $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon (S. 235) und Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (KUNCKELL, *B.* **37**, 2826). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther; leicht löslich in Ätzalkalien.

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

5-Diacetylamino-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 5'-Diacetylamino-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{21}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-ω-benzal-acetophenon (s. o.) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (K., *B.* **37**, 2827). — Nadeln. F: 147°. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein bei 170° schmelzendes Produkt.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat des ω-Benzyl-ω-[α-oxy-äthyliden]-acetophenons*** $C_{17}H_{16}O_2$ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot C_6H_5):C(OH) \cdot CH_3$.

ω-[α-Anilino-benzyl]-ω-[α-oxy-äthyliden]-acetophenon $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CO \cdot C_6H_5):C(OH) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-[α-Anilino-benzyl]-α-benzoyl-aceton, S. 175.

2. ***Aminoderivat des ms-Propenyl-benzoins*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

δ-Amino-β-oxy-α-oxo-α.β-diphenyl-γ-amylen $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH:C(NH_2) \cdot CH_3$. Diese Formel kommt möglicherweise für das Monoimid des β-Oxy-α.δ-dioxo-α.β-diphenyl-pentans (Bd. VIII, S. 337) in Betracht.

k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 1.3-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(2)-ons-(5)*** $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H(OH):O$.

4-Anilino-1.3-diphenyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(2)-on-(5) $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C{<}\begin{matrix} C(C_6H_5) \cdot C \cdot (OH) \\ CO \text{———} C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

2. ***Aminoderivat des 1.3-Diphenyl-cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-ons-(2)*** $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H(OH):O$.

5-Anilino-1.3-diphenyl-cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-on-(2) $C_{23}H_{17}O_2N = HO \cdot C{<}\begin{matrix} C(C_6H_5) \text{———} CO \\ C(NH \cdot C_6H_5):C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

3. ***Aminoderivat des Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketons*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

[2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{25}H_{21}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man führt mit Schwefelkohlenstoff übergossene p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über und behandelt dieses mit Methyl-β-naphthyl-äther (Bd. VI, S. 640) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4338). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ein Sulfoderivat des [2-Amino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-ketons (Syst. No. 1928). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—180° entsteht 1.2-Benzo-acridon (Syst. No. 3190).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

4. ***Aminoderivate des Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketons*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 207).

[2-Amino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{18}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von [2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (s. u.) mit Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4337). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol-Ligroin). F: 147°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung entsteht Methoxy-chrysofluorenon (Bd. VIII, S. 209) und [2-Oxy-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (Bd. VIII, S. 358).

[2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{25}H_{21}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man führt p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff in ihr Chlorid über und behandelt dieses mit Methyl-α-naphthyl-äther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (U., D., *B.* **39**, 4337). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

l) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-3-oxy-fuchson[1] $C_{23}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{CH:CH}>CO$. Vielleicht ist dem Protoblau (Bd. XIII, S. 841) die Formel $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{CH:CH}>CO + H_2O$ zuzuschreiben.

m) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_2$.

ms-Oxy-ms-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron, ms-[4-Dimethylamino-phenyl]-oxanthranol $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Entsteht neben ms.ms-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron (S. 129) aus Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PADOVA, *A. ch.* [8] **19**, 430). In geringer Menge durch Einw. von Dimethylanilin auf ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **29**, 461). — Gelbe Nadeln (krystallisiert aus Dimethylanilin, dann aus Pyridin). F: 258—259° (P.). Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Xylol, Essigsäure und Isoamylalkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (P.).

n) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 4'-Oxy-2-benzoyl-triphenylmethans*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan $C_{31}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 281.

2. ***Aminoderivate des 2-Benzoyl-triphenylcarbinols*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (vgl. Bd. VIII, S. 223).

2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan** $C_{28}H_{25}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_5)_2}>O$[2]. *B.* Sowohl aus dem normalen als auch aus dem Pseudomethylester der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1916 bezw.

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 347 ff., 360, 361; **8**, 34.

2644) durch Behandlung mit einem großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt mit Wasser und neutralisiert sehr genau mit Säure (PÉRARD, *C. r.* **143**, 237; **146**, 935). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 194°. Löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, weniger in den Alkoholen, fast unlöslich in Äther und Aceton, unlöslich in Petroläther; löst sich in Säuren mit roter Farbe. Die so entstehenden roten Salze werden durch Wasser zersetzt. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedender alkoh. Lösung 2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 826). Wird auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der siedenden methylalkoholischen oder äthylalkoholischen Lösung sehr leicht veräthert. Kondensiert sich mit Dimethylanilin zu 2.2-Diphenyl-5.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5) (Syst. No. 2641). — Pikrat. F: 246° (Zers.). — Chloroplatinat. Rot.

Methyläther $C_{29}H_{27}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](O\cdot CH_3)\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ [1]. *B.* Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur siedenden methylalkoholischen Lösung von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5) (S. 244) (P., *C. r.* **143**, 238). — Farblose Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 158°.

Äthyläther $C_{30}H_{29}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](O\cdot C_2H_5)\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ [1]. *B.* Analog dem Methyläther (P., *C. r.* **143**, 238). — Farblose Prismen. F: 169°.

4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2-phenyl-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1-phenyl-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan** $C_{30}H_{30}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)\\C(C_6H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\end{matrix}>O$ [2]. Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HALLER, GUYOT, *C. r.* **137**, 607). — Weiße Krystallwarzen (aus Benzol + Petroläther). F: 140°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Bildet mit Säuren gut krystallisierende, in Wasser mit intensiv orangegelber Farbe lösliche Salze. — Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]{=\!=}N\\C(C_6H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4376), mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]{=\!=}N\\C(C_6H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3760). — Zinkchloriddoppelsalz. Rote Krystalle.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2.2.5-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.1.3-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan** $C_{32}H_{35}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)\\C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\end{matrix}>O$ [2], **Carbinolbase des Phthalgrüns.** Zur Zusammensetzung vgl. HALLER, GUYOT, *C. r.* **125**, 222; zur Konstitution vgl. H., G., *C. r.* **125**, 1154; G., H., *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. *B.* Entsteht neben 4.4'-Bis-[dimethylamino]-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) und 5-Oxo-2.2-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5) („Dimethylanilinphthalein") (Syst. No. 2643) bei mehrstündigem Erwärmen von 10 Tln. Phthalsäuredichlorid (Bd. IX, S. 805) mit 12 Tln. Dimethylanilin und 10—12 Tln. Zinkchlorid auf dem Wasserbade. Das in üblicher Weise erhaltene Basengemisch wird durch Destillation mit Wasserdampf von Dimethylanilin befreit und nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Auf Zusatz von Ligroin zur Lösung krystallisiert das meiste Dimethylanilinphthalein aus. Nach Verdunsten des Filtrats verbleibt ein Öl, aus dem sich noch etwas derselben Verbindung abscheidet; sie wird durch Waschen mit wäßr. Ligroin isoliert. Aus der abfiltrierten Ligroinlösung krystallisiert beim Stehen 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan aus. In Lösung bleibt die Carbinolbase des Phthalgrüns noch mit Spuren der Nebenprodukte verunreinigt. Man reinigt sie durch Überführung in das salzsaure Farbsalz (Phthalgrün) (O. FISCHER, *B.* **12**, 1692; *A.* **206**, 103, 107). Phthalgrün entsteht auch durch Einw. von

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 369.

[2]) Zur Berücksichtigung der Auffassung als Benzofuranderivat vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 350, 352.

Dimethylanilin auf die Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 88° (1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan) (Bd. IX, S. 808) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (H., G., *C. r.* **125**, 222). Man löst 1 Tl. 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) heiß in 3 Tln. Dimethylanilin, läßt unter Rühren erkalten, gibt auf einmal ein Gemisch aus 1 Tl. Phosphoroxychlorid und 1 Tl. Dimethylanilin zu, entfernt nach einer Stunde das überschüssige Ausgangsmaterial durch 8—10 Tle. Schwefelkohlenstoff und zersetzt das zurückbleibende salzsaure Salz, das Phthalgrün (s. u.), mit Soda (H., G., *C.* **1903** I, 85; *C. r.* **137**, 608). — Die freie Carbinolbase bildet weiße Nadeln (aus Chloroform + Alkohol), die sich an der Luft rasch grün färben; F: 152° (H., G., *C.* **1903 I**, 86; *C. r.* **137**, 609). Die Farbsalze der Formel $C_{32}H_{34}ON_3(Ac)$, z. B. das salzsaure Phthalgrün usw., krystallisieren sehr leicht, sind in kaltem Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich und enthalten Krystallwasser, das sie gegen 120° verlieren (HALLER, GUYOT, *C.* **1903** I, 85; *C. r.* **137**, 609). Die wäßr. Lösungen der Salze $C_{32}H_{34}ON_3(Ac)$ zeigen eine malachitgrüne, etwas bläuliche Farbe; bei Zusatz von Mineralsäuren schlägt die Farbe in Orangegelb um; hierbei entstehen mehrsäurige, gut krystallisierende Salze, welche aber durch Wasser dissoziiert werden (H., G., *C. r.* **125**, 222). — Durch Einw. von Zinkstaub und Salzsäure auf die wäßr. Lösung des Phthalgrüns entsteht Leukophthalgrün (s. u.) (O. F.; H., G., *C. r.* **125**, 223; **137**, 609; *C.* **1903** I, 86). Die Carbinolbase des Phthalgrüns verbindet sich mit Hydroxylamin unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]:N \atop C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\cdot O}$ (Syst. No. 4381), mit Phenylhydrazin unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]:N \atop C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3766) (H., G., *C.* **1903** I, 86; *C. r.* **137**, 609). — Farbsalze. Salzsaures Salz (Phthalgrün) $[C_{32}H_{34}ON_3]Cl + H_2O$ (bei 100°). Goldgelbe Blättchen oder Nädelchen (H., G., *C. r.* **125**, 222), grüngelbe mikroskopische Nadeln (O. F.). Hygroskopisch (H., G., *C. r.* **125**, 222). Ziemlich schwer löslich in Wasser (O. F.). — Salpetersaures Salz. $[C_{32}H_{34}ON_3]NO_3$. Goldgelbe Schüppchen (H., G., *C. r.* **125**, 222). — Chloroplatinat $2\{[C_{32}H_{34}ON_3]Cl\} + 6HCl + 3PtCl_4$. Rote Blättchen (H., G., *C. r.* **125**, 223).

4′.4″-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan $C_{32}H_{35}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ oder 2.2.5-Tris-[4-dimethyl-amino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 1.1.3-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan $C_{32}H_{35}ON_3 = C_6H_4<{CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \atop C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}>O$, Leukophthalgrün[1]). *B.* Bei längerem Kochen von Phthalgrün mit Zinkstaub und Salzsäure; man übersättigt die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung mit Natronlauge, schüttelt mit Benzol aus, konzentriert die Benzollösung und fällt das Leukophthalgrün durch Äther (O. FISCHER, *A.* **206**, 108). — Prismen. F: 235—236°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in heißem Benzol und Chloroform. — Wird durch Oxydationsmittel (alkoh. Chloranillösung usw.) in den Farbstoff übergeführt.

2. Aminoderivat des 4′-Methyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$.

4″-Dimethylamino-4′-methyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-p-tolyl-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-p-tolyl-phthalan** $C_{31}H_{32}O_2N_2$ $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH) \atop C(C_6H_4\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}>O$[2]). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H., G., *C. r.* **137**, 608). — Weiße Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 163—164°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. Bildet mit Säuren orangerot gefärbte Salze. — Reagiert analog dem 4′-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (3-Oxy-1-phenyl-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan) mit Hydroxylamin unter Bildung der Verbindung $C_{31}H_{31}ON_3$ (Syst. No. 4376), mit Phenylhydrazin unter Bildung der Verbindung $C_{37}H_{36}N_4$ (Syst. No. 3760).

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{28}H_{24}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 4′-Äthyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols*** $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$.

---

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 233—236; SEIDEL, *B.* **61**, 2267.

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 245.

4''-Dimethylamino-4'-äthyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-äthyl-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-äthyl-phenyl]-phthalan $C_{32}H_{34}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_4\cdot C_2H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}>O$[1]. Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Äthylbenzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1156). — Weißes Krystallpulver. F: 163° (G., ST.). — Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin analog der vorangehenden Verbindung (G., ST.).

2. ***Aminoderivat des 3'.4'-Dimethyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols*** $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot C_6H_5$.

4''-Dimethylamino-3'.4'-dimethyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[3.4-dimethyl-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalan $C_{32}H_{34}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)}{C[C_6H_3(CH_3)_2][C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}>O$[1]. Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und o-Xylol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1155). — Weißes Krystallpulver. F: 185°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, vor allem in Benzol und dessen Homologen (G., ST.). Bildet mit Mineralsäuren braunrote Salze (G., ST.). Reagiert mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin wie die vorangehenden Verbindungen (G., ST.).

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$.

4.5-Diamino-cyclopentanol-(2)-dion-(1.3)-diimid $C_5H_{10}ON_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\cdot CH-C(:NH)}{H_2N\cdot CH-C(:NH)}>CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1.2.3.4-Tetraamino-cyclopentadien-(1.3)-ol-(5), Bd. XIII, S. 354.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. ***Aminoderivat des 3-Oxy-o-chinons*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 231).

5-Amino-3-oxy-o-chinon-imid-(1) $C_6H_6O_2N_2$ (Formel I) ist desmotrop mit 6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4) (Formel II), S. 251.

I. NH; :O; $H_2N\cdot$; ·OH II. NH_2; :O; HN:; ·OH

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-o-chinons*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 232).

5-Amino-4-oxy-o-chinon $C_6H_5O_3N$ (Formel I) ist demotrop mit 5-Amino-2-oxy-p-chinon (Formel II), S. 248.

I. O; :O; $H_2N\cdot$; OH II. O; ·OH; $H_2N\cdot$; O

3. ***Aminoderivate des 2-Oxy-p-chinons*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 234).

3-Benzamino-2-oxy-p-chinon-oxim-(1) bezw. 4-Nitroso-2-benzamino-resorcin $C_{13}H_{10}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Benzamino-resorcin

I. N·OH; ·OH; $\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$; O II. NO; ·OH; $\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$; OH

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 245.

(Bd. XIII, S. 783) durch Natriumnitrit und Salzsäure (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 326). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 208°. Unzersetzt löslich in Alkalien.

5-Amino-2-oxy-p-chinon bezw. **5-Amino-4-oxy-o-chinon** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Erwärmen von 5-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(1) (s. u.) mit verd. Natronlauge und Übersättigen mit Essigsäure (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1237). — Schokoladenbraunes Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 260°; die Lösung in siedendem Wasser ist rot, die in viel siedendem Alkohol und Eisessig gelblichrot (K., P.). Die Lösungen in verdünnten Alkalien sind rot (K., P.). — Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von viel Wasser rosa; beim Erwärmen fällt aus dieser verd. Lösung 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) aus (K., P.). Kondensation mit 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16): KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 474.

I. H_2N · (O, ·OH, O) II. H_2N · (O, :O, OH)

5-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(1) $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Leiten von Luft in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salzsaurem 4.6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) (TYPKE, *B.* **16**, 556; KEHRMANN, BETSCH, *B.* **30**, 2102). — Flitter von der Farbe des Kupferoxyduls (T.), violettbraune Blättchen (K., B.). Zersetzt sich bei 310—315° (K., B.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (T.). Löslich in Salzsäure mit fuchsinroter Farbe (T.). Die intensiv rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot; die Farbe ändert sich nicht beim Aufkochen (K., B.). — Wird von Zinn und Salzsäure in 4.6-Diamino-resorcin zurückverwandelt (T.). Erwärmt man Aminooxychinonimid mit der eben ausreichenden Menge verd. Natronlauge auf dem Wasserbade, bis es gelöst ist, und säuert mit Essigsäure an, so erhält man 5-Amino-2-oxy-p-chinon (s. o.) (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1237). Erwärmt man Aminooxychinonimid einige Zeit mit 10 Tln. 10%iger Kalilauge oder Natronlauge auf 70°, so erhält man 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2374). — Liefert auf eisengebeizter Wolle graubraune, seifenechte Lacke (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353).

5-Dimethylamino-2-oxy-p-chinon $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 2.5-Bis-dimethylamino-p-chinon (S. 138) mit kalter verdünnter Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **23**, 906). — Rote Krystalle.

5-Anilino-2-oxy-p-chinon $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) (s. u.) mit sehr verd. Kalilauge, bis die anfangs dunkelrote Lösung heller geworden ist; man fällt die Lösung durch Säuren (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 788). Durch Erwärmen von 2-Amino-5-anilino-p-chinon (S. 138) mit ganz verd. Natronlauge bis zur Lösung, neben 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2401). — Violett schimmernde Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (Z., v. H.). Schmilzt unter Zersetzung bei 228—230° (K., B.). Unlöslich in Wasser (K., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig (Z., v. H.). Die alkoholische und die alkalische Lösung sind dunkelrot (K., B.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (Z., v. H.). Beim Erwärmen mit sehr verd. Alkalilauge oder besser mit verd. Schwefelsäure entsteht 2.5-Dioxy-chinon (K., *B.* **23**, 903; K., B.).

5-Anilino-2-methoxy-p-chinon $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) beim Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 253). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **23**, 902; O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 253; KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46** [1913], 3014. — *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235), 1 Mol.-Gew. Anilin, 2 Tln. Eisessig und 10 Tln. Alkohol auf 70°; man wäscht den Niederschlag mit verd. Alkohol und krystallisiert wiederholt aus Chloroform um (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 594). Beim Behandeln von 5-Anilino-2-methoxy-p-chinon-anil-(1) mit sehr verdünntem alkoholischem Kali (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* **18**, 788). — Stahlblaue Nadeln (aus Chloroform), die gegen 238—239° schmelzen (FÈ.); metallglänzende Schuppen (aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Eisessig gefällt), die

sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen (Z., v. H.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform und in kochendem Alkohol (Fè.). Löst sich in konz. Salzsäure oder Salpetersäure mit blauer Farbe (Fè.). — Wird von Zinn und Salzsäure nur sehr langsam angegriffen (Fè.). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht zunächst 5-Anilino-2-oxy-p-chinon (S. 248) (Z., v. H.) und schließlich 2.5-Dioxy-chinon (K.). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure Anilin und 5-Anilino-2-methoxy-p-chinon (O. Fi., He.).

5-Anilino-2-methoxy-p-chinon-anil-(1) $C_{19}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)(CH_3\cdot O)C_6H_2(:O):N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure; man verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak aus (Zincke, v. Hagen, *B.* **18**, 788). Bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. Azophenin (S. 140) mit 50 Tln. Methylalkohol und 5 Tln. Schwefelsäure von 60° Bé auf 75—80° (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 677). — Braunrote Blätter. F: 188—189° (Z., v. Ha.). 194° (O. F., He.). — Wird durch Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Kali in Methylalkohol und 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) gespalten (Z., v. Ha.). Die Salze sind meist blau gefärbt und sehr löslich (Z., v. Ha.).

5-Anilino-2-äthoxy-p-chinon-anil-(1) $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)(C_2H_5\cdot O)C_6H_2(:O):N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Z., v. Ha., *B.* **18**, 788). Man erwärmt 1 Tl. Azophenin, 100 Tle. Alkohol und 5 Tle. Schwefelsäure (60° Bé) 1 Stde. auf höchstens 70° (O. Fischer, Hepp, *B.* **21**, 676). — Rote Blätter oder Prismen. F: 134° (Z., v. Ha.), 137° (O. F., He.).

5-Anilino-2-isobutyloxy-p-chinon-anil-(1) $C_{22}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2(:O):N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil mit Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure (Z., v. Ha., *B.* **18**, 788). — Rote Nadeln. F: 138°.

5-Anilino-2-oxy-p-chinon-dianil $C_{24}H_{19}ON_3$ (Formel I). Vgl. hierzu den Artikel 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil $C_{24}H_{19}ON_3$ (Formel II), S. 139.

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot$[Ring mit $N\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, $N\cdot C_6H_5$]   II. $C_6H_5\cdot N:$[Ring mit $NH\cdot C_6H_5$, $:O$, $NH\cdot C_6H_5$]

5-Acetamino-2-oxy-p-chinon $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Bis-acetamino-resorcin-monoacetat (Bd. XIII, S. 788) durch Erwärmen mit Soda, Ansäuern der Lösung und Oxydation mit Eisenchlorid (Nietzki, Schmidt, *B.* **22**, 1657; vgl. Kehrmann, Betsch, *B.* **30**, 2102). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°; sublimiert unzersetzt (N., Sch.).

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$[Ring mit O, $\cdot OH$, O]

3-Chlor-5-amino-2-oxy-p-chinon-imid-(1) $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die wäßr. Lösung des Zinndoppelsalzes des 2-Chlor-4.6-diamino-resorcins (Bd. XIII, S. 788) mit Eisenchlorid oder schüttelt dessen ammoniakalische Lösung mit Luft (Kehrmann, *J. pr.* [2] **40**, 496). — Braunviolette Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und in sehr verd. Säuren, sehr leicht löslich in Natronlauge. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378).

$H_2N\cdot$[Ring mit NH, $\cdot OH$, $\cdot Cl$, O]

3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Kehrmann, Idzkowska, *B.* **32**, 1070. — *B.* Durch 5 Minuten langes Kochen einer Lösung von 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378) in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Anilinacetat (Kehrmann, *B.* **23**, 900). — Schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex. Schmilzt bei etwa 240° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol; die smaragdgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von wenig Wasser blau (K.). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit stark verdünnter Kalilauge entsteht 3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon bezw. 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon-anil-(1) (s. u.) (K.).

$C_6H_5\cdot NH\cdot$[Ring mit $N\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, $\cdot Cl$, O]

3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon bezw. 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon-anil-(1) $C_{12}H_8O_3NCl$, Formel I bezw. II. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes des 3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anils-(1) (s. o.) mit stark verdünnter Kalilauge; man fällt die hellrot gewordene Lösung durch Salzsäure (Kehrmann, *B.* **23**, 901). — Blauschillernde Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit Alkalilauge entsteht 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (K.).

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot$[Ring mit O, $\cdot OH$, $\cdot Cl$, O]   II. $HO\cdot$[Ring mit $N\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$, $\cdot Cl$, O]

3-Chlor-5-[2-benzamino-anilino]-2-oxy-p-chinon(?), N-[6-Chlor-5-oxy-p-chinonyl-(2)]-N'-benzoyl-o-phenylendiamin(?) $C_{19}H_{13}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378) und N-Benzoyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 20) in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerter wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* **28**, 357). — Violette Täfelchen (aus Eisessig). F: 237°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge das 1-Chlor-2.3-dioxy-phenazin $C_{12}H_7O_2N_2Cl$ (Syst. No. 3538).

3.6-Dichlor-5-amino-2-oxy-p-chinon, Chloranilaminsäure $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Auflösen von Chloranil (Bd. VII, S. 636) in wäßr. Ammoniak; die freie Säure wird aus dem Ammoniumsalz durch Salzsäure abgeschieden (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 287; *A.* **48**, 319). — Schwarze Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O (aus Wasser), die, zerrieben, ein dunkelviolettes Pulver geben; löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe (E.). — Zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak und Chloranilsäure (Bd. VIII, S. 379) (E.). — $NH_4C_6H_2O_3NCl_2 + 4H_2O$. Kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe (E.). — $AgC_6H_2O_3NCl_2$ (LAURENT, *Berzelius' Jahresbericht* **25** [1846], 849).

3.6-Dichlor-5-isoamylamino-2-oxy-p-chinon $C_{11}H_{13}O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus seinem bei der Einw. von Isoamylamin auf die Verbindung $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$ (Bd. IX, S. 158, Z. 10 v. u.) entstehenden Isoamylaminsalz durch verd. Salzsäure (JACKSON, TORREY, *B.* **30**, 529; *Am.* **20**, 410). — Schwarze Nadeln oder Platten (aus Benzol). F: 188°; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Ligroin, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff (J., T., *Am.* **20**, 415). — Salze: J., T., *Am.* **20**, 410. $AgC_{11}H_{12}O_3NCl_2 + 2H_2O$. Olivgraue Nadeln. Das wasserfreie Salz ist rot. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3NCl_2)_2 + 2H_2O$. Violette Platten. Werden im Vakuum bei 110° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Isoamylaminsalz $C_5H_{13}N + C_{11}H_{13}O_3NCl_2$. Purpurrot.

3.6-Dichlor-5-diisoamylamino-2-oxy-p-chinon $C_{16}H_{23}O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. — Diisoamylaminsalz $C_{10}H_{23}N + C_{16}H_{23}O_3NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Diisoamylamin (Bd. IV, S. 182) auf die Benzollösung der Verbindung $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$ (Bd. IX, S. 158, Z. 10 v. u.) (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 418). — Rötlichbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 168—169°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

3.6-Dichlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(4) $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, Formel I. Vgl. hierzu den Artikel 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (Formel II), S. 133.

3.6-Dibrom-5-amino-2-oxy-p-chinon, Bromanilaminsäure $C_6H_3O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bromanil (Bd. VII, S. 642) und wäßr. Ammoniak (STENHOUSE, *A.* **91**, 313). — Fast schwarze Nadeln. — Das Ammoniumsalz bildet tief braunrote Nadeln.

3.6-Dibrom-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(4) $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$, Formel I. Vgl. hierzu den Artikel 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$ (Formel II), S. 133.

3-Nitro-5-amino-2-oxy-p-chinon-imid-(1) $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,4) in ein Gemisch aus 1 Tl. schwefelsaurem 4.6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) und 6—8 Tln. Eisessig (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1659). — Dunkelgelbe Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Ammoniak und 3-Nitro-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 384).

3-Nitro-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Anilinsalzes des 3-Nitro-2.5-dioxy-chinons (Bd. VIII, S. 384) mit Anilin, neben etwas 3-Nitro-2.5-dianilino-p-chinon (S. 145) (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1071). — Stahlblaue Blätter (aus Eisessig). Sehr wenig löslich

in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Lösung in Eisessig dunkelrot, in konz. Schwefelsäure blaugrün, in verd. Natronlauge rosarot.

6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4) bezw. **5-Amino-3-oxy-o-chinon-imid-(1)** $C_6H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Man zersetzt salzsaures 3.5-Diamino-brenzcatechin (Bd. XIII, S. 782) durch Ammoniak, wobei sich das in Freiheit gesetzte Diaminobrenzcatechin an der Luft oxydiert (NIETZKI, MOLL, *B.* **26**, 2184). — Stahlblaue Nadeln.

I. $H_2N\cdot$ [Ring: O, OH, NH] II. HN: [Ring: O, OH, NH_2]

3.5-Diamino-2-oxy-p-chinon-imid-(1) $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer konz. Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) oder beim Durchleiten von Luft durch eine wäßr. Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triamino-resorcin ab; die freie Base wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhalten (SCHREDER, *A.* **158**, 250). — Grüne, metallglänzende Nadeln mit 1 H_2O; fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in verd. Kalilauge mit blauer Farbe (SCH.). — Liefert mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt Trioxychinon (Bd. VIII, S. 490) (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2040). — $C_6H_7O_2N_3$ + HCl. Rote Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt (SCH.).

[Formel: NH, OH, $H_2N\cdot$, NH_2, O]

3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-dianil, Oxyazophenin $C_{30}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Die Verbindung, der früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, hat nach O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 249 nicht die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}ON_4$, sondern die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}ON_3$ und ist als 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) aufzufassen.

[Formel: $N\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot NH\cdot$, OH, $NH\cdot C_6H_5$, $N\cdot C_6H_5$]

3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4) (?) $C_{31}H_{26}ON_4$ (?), s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Nitroso-3′-oxy-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 917), Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbad (GNEHM, VEILLON, *J. pr.* [2] **65**, 67). — Hellbraune Nadeln (aus Toluol). F: 190°.

[Formel: $N\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot NH\cdot$, OH, $NH\cdot C_6H_5$ (?)[1], $N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

5-Chlor-3.6-bis-methylamino-2-äthoxy-p-chinon $C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon (Bd. VIII, S. 387) mit einem geringen Überschuß von Methylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 264). — Bräunlichgrüne Blättchen. Schmilzt unscharf bei 210° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

[Formel: O, $CH_3\cdot NH\cdot$, $O\cdot C_2H_5$, $Cl\cdot$, $NH\cdot CH_3$, O]

5-Chlor-3.6-bis-dimethylamino-2-äthoxy-p-chinon $C_{12}H_{17}O_3N_2Cl$ = $[(CH_3)_2N]_2C_6Cl(O\cdot C_2H_5)(:O)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon mit einem geringen Überschuß von Dimethylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 264). — Dunkelbraungrüne Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 90—91°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

5-Chlor-3.6-dianilino-2-äthoxy-p-chinon $C_{20}H_{17}O_3N_2Cl$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6Cl(O\cdot C_2H_5)(:O)_2$. *B.* Beim Kochen einer mit viel Anilin versetzten alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 371; **43**, 261). — Stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). F: 232—233°; sublimiert zum Tl. unzersetzt; ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoholischer; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (K., *J. pr.* [2] **43**, 262).

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. ***Aminoderivate des 3.4-Dioxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 246).

[1]) Zur Frage der Zusammensetzung und der Konstitution dieser Verbindung vgl. die vorstehende Angabe über das vermeintliche 3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-dianil.

2-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Amino-vanillin[1] $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-vanillin (Bd. VIII, S. 261) mit Ferrosulfat und Ammoniak (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 31). — Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°; löslich in Alkohol und Äther, löslich in 20 Tln. Benzol und in 10 Tln. Wasser (S.). — Kondensiert sich mit 2-Nitrophenylessigsäure (Bd. IX, S. 454) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu 8-Methoxy-7-acetoxy-3-[2-nitro-phenyl]-carbostyril (Syst. No. 3240) (PSCHORR, *B.* **39**, 3122).

CHO / $\cdot NH_2$ / $\cdot O\cdot CH_3$ / OH

Oxim $C_8H_{10}O_3N_2 = (H_2N)(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CH{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 151—152°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 31). — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit Natriumnitrit in der Kälte das Oxy-methoxy-benzotriazin-N-oxyd der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3856) (SU.; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1739).

HO· / $CH_3\cdot O$ / CH=NO / N=N

2-Acetamino-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Acetamino-vanillin[1] $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CHO$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 31).

2. *Aminoderivat des 6-Oxy-2-methyl-p-chinons* $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)({:}O)_2$ (Bd. VIII, S. 264). Vgl. auch No. 3.

3.5-Diamino-6-oxy-2-methyl-p-chinon-imid-(1), 3.5-Diamino-6-oxy-toluchinon-imid-(1)[2] $C_7H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man bringt 3%iges Natriumamalgam in kleinen Anteilen in eine Lösung von 1 Tl. eso-Trinitro-orcin (Bd. VI, S. 890) in 40—50 Tln. Wasser, schüttelt die dabei erhaltene farblose Lösung mit Luft und unterbricht das Schütteln, sobald die Lösung eine blaue Farbe angenommen hat; dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* **167**, 167). — Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln mit $2H_2O$. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammonium in Triaminoorcin (Bd. XIII, S. 799) über. — $C_7H_9O_2N_3 + HCl + H_2O$. Bräunlichrote Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter teilweiser Zersetzung. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure fast vollständig ausgefällt. Das Salz löst sich aber leicht in warmer konz. Salzsäure. — $2C_7H_9O_2N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Purpurfarbige Blättchen. In Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. Das oxalsaure und das pikrinsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

CH_3 / $H_2N\cdot$ / $:NH$ / $O:$ / $\cdot OH$ / NH_2

3. *Aminoderivate des 3- oder des 6-Oxy-2-methyl-p-chinons* $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)({:}O)_2$. Vgl. auch No. 2.

6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-2-methyl-p-chinon, 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon[2] $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dianilino-toluchinon (S. 150) mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1560). — Tiefblaue Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Verbindet sich mit Basen; die Salze der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die Darstellung eines Alkyl- oder Acetylderivates gelang nicht.

CH_3 / $HO\cdot$ / $:O$ / $O:$ / $\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder CH_3 / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ / $:O$ / $O:$ / $\cdot OH$

6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4)[2] $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Behandeln von 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-toluchinon-anil-(4) (S. 253) mit Säuren oder Alkalien in alkoh. Lösung (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1561). — Bräunliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in reinem Alkohol, reichlicher in säurehaltigem und daraus durch Wasser als ein grüner Niederschlag ausfallend. Löslich

CH_3 / $HO\cdot$ / $:O$ / $C_6H_5\cdot N:$ / $\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder CH_3 / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ / $:O$ / $C_6H_5\cdot N:$ / $\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Vanillin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 247.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, in konz. Salzsäure mit blaugrüner Farbe. Liefert mit Basen schwer lösliche Salze. Zerfällt bei längerem Stehen mit verd. Kalilauge in Anilin und 3.6-Dioxy-toluchinon (Bd. VIII, S. 392).

6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-toluchinon-anil(4)[1] $C_{20}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(:O)$: $N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) (S. 150), Methylalkohol und Schwefelsäure, analog der entsprechenden Äthoxyverbindung (s. u.) (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1561). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

6 oder 3-Anilino-3 oder 6-äthoxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-äthoxy-toluchinon-anil-(4)[1] $C_{21}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)(:O)$: $N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) mit 30—40%iger alkoh. Schwefelsäure; man verdünnt mit Wasser, filtriert das hierbei sich ausscheidende 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4) ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1560; FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 679). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116° (v. HA., Z.), 117° (F., HE.). Löst sich in verd. Säuren mit tiefblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (v. HA., Z.). Zerfällt beim Behandeln (in alkoh. Lösung) mit Säuren oder Basen in 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4) und Äthylalkohol (v. HA., Z.). — $2 C_{21}H_{20}O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Blaue Krystallkörner (aus Alkohol) (v. HA., Z.).

6 oder 3-Anilino-3 oder 6-isobutyloxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-isobutyloxy-toluchinon-anil-(4)[1] $C_{23}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](:O):N \cdot C_6H_5$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1561). — Rote Nadeln. F: 117°.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. Aminoderivate des 2.4-Dioxy-acetophenons $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 266).

eso-Amino-2.4-dioxy-acetophenon, eso-Amino-resacetophenon, eso-Amino-4-acetyl-resorcin $C_8H_9O_3N = (H_2N)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von eso-Nitro-resacetophenon (Bd. VIII, S. 270) mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 537). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Oxydiert sich leicht an der Luft.

ω-Benzamino-2.4-dioxy-acetophenon, ω-Benzamino-resacetophenon, 4-Hippuryl-resorcin $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel[2]. *B.* Neben den beiden O-Hippuryl-derivaten des Resorcins (Bd. IX, S. 235) beim Erwärmen von 40 g Resorcin mit 48 g Hippurylchlorid (Bd. IX, S. 235) auf dem Wasserbad; man zieht das Gemisch mit kaltem Essigester aus, in dem sich das Mono-O-hippuryl-resorcin löst; den in Essigester unlöslichen Anteil laugt man mit verd. Natronlauge aus, wobei 4-Hippuryl-resorcin in Lösung geht, das O.O-Dihippuryl-resorcin ungelöst bleibt (E. FISCHER, *B.* **38**, 2931). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 255° (korr.) und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 274° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol; löslich in heißem Eisessig. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Viel beständiger gegen heiße Salzsäure als das isomere O-Hippuryl-resorcin.

$CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$
·OH
OH

2. Aminoderivate des 3.4-Dioxy-acetophenons $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 272).

ω-Amino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 273) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Höchster Farbw., D. R. P. 155632; *C.* **1904** II, 1487; STOLZ, *B.* **37**, 4154). Beim Erhitzen von 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther (S. 255) oder -diäthyläther (S. 255) mit verd. Mineralsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 189483; *C.* **1907** II, 2004). Durch Reduktion von 4-Nitroacetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 274) (H. F., D. R. P. 195814; *C.* **1908** I, 1225). — Krystallpulver. Färbt sich von 200° ab dunkel und zersetzt sich gegen 300° (ST.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol

$CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$
·OH
OH

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von TUTIN, *Soc.* **97**, 2516; SONN, FALKENHEIM, *B.* **55**, 2981 und einer Privatmitteilung von SONN.

und Äther (H. F., D. R. P. 155632; St.). Das salzsaure Salz färbt sich mit Eisenchlorid grün (St.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre Aminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 830) (H. F., D. R. P. 157300; *C.* **1905** I, 315). Liefert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung 3.4-Dioxy-phenylglyoxim (Bd. VIII, S. 402) (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 195656; *C.* **1908** I, 1435). — 4-[Amino-acetyl]-brenzcatechin wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber schwächer (Loewi, Meyer, *A. Pth.* **53**, 213). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 155632; St.).

ω-Amino-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Amino-acetoveratron, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von ω-Isonitroso-acetoveratron (Bd. VIII, S. 401) in Alkohol mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (Pictet, Gams, *C. r.* **149**, 212; *B.* **42**, 2947). — Die freie Base ist unbeständig. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 185° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. — Chloroplatinat. Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung.

ω-Methylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin, Adrenalon $C_9H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Methylamin (unter intermediärer Bildung des Methylaminsalzes des 4-Chloracetyl-brenzcatechins) (Höchster Farbw., D. R. P. 152814; *C.* **1904** II, 270; Stolz, *B.* **37**, 4152; Friedmann, *B. Ph. P.* **6**, 93; **8**, 114). Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat (Bd. VIII, S. 274) und Methylamin (Voswinckel, *B.* **42**, 4653 Anm.). Entsteht in Form des O.O.N-Tribenzolsulfonyl-adrenalons (S. 256) durch Oxydation von Tribenzolsulfonyl-l-adrenalin (Bd. XIII, S. 833) in Eisessig mit Chromsäure (Friedmann, *B. Ph. P.* **8**, 106). — Nadeln. Färbt sich von 200° ab dunkel; zersetzt sich gegen 230° (H. F., D. R. P. 152814; St.), bei 235—236° (Friedmann, *B. Ph. P.* **8**, 115). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther (H. F., D. R. P. 152814; St.). Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (H. F., D. R. P. 152814; St.). Bei der Reduktion mit Aluminiumspänen in Gegenwart von Mercurisulfat und Schwefelsäure entsteht dl-Adrenalin (Bd. XIII, S. 832) (Höchster Farbw., D. R. P. 157300; *C.* **1905** I, 315; vgl. dazu Dakin, *C.* **1905** II, 57, 1458). — Adrenalon wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber wesentlich schwächer (Loewi, Meyer, *A. Pth.* **53**, 214; *C.* **1905** II, 1111; Friedmann, *B. Ph. P.* **8**, 115). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$. Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240° (H. F., D. R. P. 152814; St.), F: 243—244° (Friedmann, *B. Ph. P.* **8**, 114). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 152814; St.). — $2C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser) (St.).

ω-Dimethylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Dimethylaminoacetyl-brenzcatechin $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 273) und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol (Dzierzgowski, Ж. **25**, 277; *B.* **26** Ref., 812; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). — Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Dimethylaminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833) (Höchster Farbw., D. R. P. 157300; *C.* **1905** I, 315). Gibt mit Hydroxylamin 3.4-Dioxy-phenylglyoxim (Bd. VIII, S. 402) (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 195657; *C.* **1908** I, 1435). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. F: 232° (D.). — Oxalat $C_{10}H_{13}O_3N + C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 235° unter teilweiser Zersetzung (D.).

Trimethyl-[3.4-dioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid $C_{11}H_{16}O_3NCl = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Man erwärmt eine wäßr. Lösung von Trimethylamin mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin einige Stunden und engt nach Zusatz von 1—2 Tropfen verd. Salzsäure ein (Dakin, *C.* **1905** II, 1459). — Krystalle (aus Alkohol durch Äther). — Steigert den Blutdruck.

ω-Äthylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Äthylaminoacetyl-brenzcatechin $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. Bezeichnung als „Homorenon": Zernik, *C.* **1909** I, 1185. — *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Äthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 152814; *C.* **1904** II, 270; Stolz, *B.* **37**, 4153; Zernik, *C.* **1909** I, 1185). — Krystalle. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung (St.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün (H. F., D. R. P. 152814; St.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion Äthylaminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833) (H. F., D. R. P. 157300; *C.* **1905** I, 315). — 4-Äthylaminoacetyl-brenzcatechin wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber schwächer (Loewi, Meyer, *A. Pth.* **53**, 213). — $C_{10}H_{13}O_3N_4 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 260° unter Zersetzung; leicht löslich in warmem Wasser, mäßig in kaltem Wasser und sehr wenig in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 152814; St.). — $2C_{10}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Prismen oder Nädelchen (aus Wasser) (St.).

ω-n-Heptylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-n-Heptylaminoacetyl-brenzcatechin $C_{15}H_{23}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. eines Überschusses von n-Heptylamin (Bd. IV, S. 193) auf 4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat (Bd. VIII, S. 274) (DAKIN, *C.* **1905** II, 1459). — F: 125°. Bildet krystallisierte Salze.

ω-Anilino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Anilinoacetyl-brenzcatechin $C_{14}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 50 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin mit 52 g Anilin (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 279; *B.* **26** Ref., 812). — Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149° (D., Ж. **25**, 279; *B.* **26** Ref., 812), 160° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). Löslich in Alkohol (D., Ж. **25**, 279; *B.* **26** Ref., 812). — $2C_{14}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 208° (D., *B.* **27**, 1986).

ω-Methylanilino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-[Methylanilino-acetyl]-brenzcatechin $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 18 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin, gelöst in Alkohol, und 22 g Methylanilin (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 280; *B.* **26** Ref., 812). — Gelbgrüne Prismen. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{15}O_3N + HCl$. Prismen. F: 172°.

Dimethyl-phenyl-[3.4-dioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid $C_{16}H_{18}O_3NCl = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$. *B.* Aus 18 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin, 12 g Dimethylanilin und 50 ccm absol. Alkohol (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 281; *B.* **26** Ref., 812). — Prismen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 162° (D.); F: 182° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858).

• **ω-Benzylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Benzylaminoacetyl-brenzcatechin** $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylamin auf 4-Chloracetyl-brenzcatechin (DAKIN, *C.* **1905** II, 1459). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

ω-[α-Naphthylamino]-3.4-dioxy-acetophenon, 4-[α-Naphthylamino-acetyl]-brenzcatechin $C_{18}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Chloracetyl-brenzcatechin auf 2 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in wenig Alkohol (DAKIN, *C.* **1905** II, 1459). — Gelbgrüne Krystalle. Wenig löslich in verd. Alkohol. Schwache Base.

ω-[β-Oxy-äthylamino]-3.4-dioxy-acetophenon, 4-[(β-Oxy-äthylamino)-acetyl]-brenzcatechin $C_{10}H_{13}O_4N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chloracetylbrenzcatechin und β-Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274) (Höchster Farbw., D. R. P. 152814; *C.* **1904** II, 270). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

ω-p-Phenetidino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-[p-Phenetidino-acetyl]-brenzcatechin $C_{16}H_{17}O_4N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und p-Phenetidin in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). — F: 105°.

ω-Benzamino-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Benzamino-acetoveratron, 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Veratrol (Bd. VI, S. 771), Hippursäurechlorid (Bd. IX, S. 235) und Aluminiumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 185598; *C.* **1907** II, 654). Aus salzsaurem ω-Amino-acetoveratron (S. 254), Benzoylchlorid und Kalilauge (PICTET, GAMS, *B.* **42**, 2948). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (B. & Co.), 156° (P., G.). Unlöslich in kaltem Wasser, mäßig in warmem Wasser, leicht löslich in Benzol (P., G.). — Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht 4-Aminoacetyl-brenzcatechin (S. 253) (B. & Co., D. R. P. 189483; *C.* **1907** II, 2004), bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 2-Phenyl-5-[3.4-dimethoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4253) (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2172).

ω-Benzamino-3.4-diäthoxy-acetophenon, 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-diäthyläther $C_{19}H_{21}O_4N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Brenzcatechin-diäthyläther, Hippursäurechlorid und Aluminiumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 185598; *C.* **1907** II, 654). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

ω-Phenacetamino-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Phenacetamino-acetoveratron, 4-Phenacetaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Zinnchloriddoppelsalz des ω-Amino-acetoveratrons (S. 254) in Wasser mit Phenylessigsäurechlorid (Bd. IX, S. 436) und Kalilauge unter Kühlung (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2172). — Nadeln oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 135°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 2-Benzyl-5-[3.4-dimethoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4253).

ω-[3.4-Dimethoxy-phenacetamino]-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Homoveratroylamino-acetoveratron, 4-Homoveratroylaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{20}H_{23}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetoveratron in Wasser und Homoveratroylchlorid (Bd. X, S. 409) in Gegenwart von Kalilauge (PICTET, GAMS, *C. r.* **149**, 212; *B.* **42**, 2950). — Blättchen (aus Benzol). F: 142°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol, Chloroform. Farblos löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen erst gelbgrün, dann schmutzigbraun. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in durch Zusatz von

Eisessig neutral gehaltener alkoholischer Lösung bei 40—50° Homoveratroylaminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833).

ω - [Benzolsulfonyl - methylamino] - 3.4 - dibenzolsulfonyloxy - acetophenon, 4 - [(Benzolsulfonyl - methylamino) - acetyl] - brenzcatechin-dibenzolsulfonat, O.O.N-Tribenzolsulfonyl - adrenalon $C_{27}H_{23}O_9NS_3 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 4 g Tribenzolsulfonyl-l-adrenalin (Bd. XIII, S. 833), gelöst in 20 ccm Eisessig, mit einer Lösung von 1,5 g Chromsäure in Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbade; die abgekühlte Lösung gießt man in 300 ccm Wasser, filtriert das ausgeschiedene Produkt ab, erwärmt es mit 10 ccm 5%igen Ammoniaks auf dem Wasserbade und gießt den milchigen ammoniakalischen Auszug von dem öligen Rückstand ab; letzteren übergießt man mit Wasser, wobei er erstarrt; man löst in Eisessig und fällt mit Wasser; man läßt die Substanz aus Eisessig-Lösung durch mehrwöchige Abkühlung auskrystallisieren und krystallisiert sie aus absol. Alkohol um (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **8**, 109). Aus salzsaurem Adrenalon mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (F.). — Doppelbrechende Nadeln mit scharfen Querlinien oder dreiseitige, zu Drusen vereinigte Plättchen. F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, leicht in heißem Benzol, heißem Essigester, heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht eine Substanz vom Schmelzpunkt 196—197°.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivat des 3.4-Dioxy-phenylacetons*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 281).

α' - Amino - α - [3.4 - dimethoxy - phenyl] - aceton $C_{11}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α'-Nitro-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-aceton (Bd. VIII, S. 282) in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (RIMINI, *G.* **34** II, 289). — **Pikrat** $C_{11}H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (Zers.).

$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$; $\cdot O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$

2. ***Aminoderivate des 4.5 - Dioxy - 2 - äthyl - benzaldehyds*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot CHO$.

4.5 - Dimethoxy - 2 - [β - alkylamino-äthyl]-benzaldehyde (Formel I) sind bei ihren

I. $CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O \cdot$; $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot Alk$ / $\cdot CHO$ II. $CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O \cdot$; CH_2—CH_2 / CH=$N(Alk)(Ac)$

Salzen, den 6.7-Dimethoxy-2-alkyl-3.4-dihydro-isochinoliniumsalzen (Formel II), Syst. No. 3136, eingeordnet.

5. Aminoderivate des 3-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-chinons $C_{10}H_{12}O_3$ (Bd. VIII, S. 284).

6 - Amino - 3 - oxy - 2 - methyl - 5 - isopropyl - p - chinon, 6-Amino-3-oxy-thymochinon[1] $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284) mit salzsaurem Hydroxylamin (KOWALSKI, *B.* **25**, 1661). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 190°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht 3.6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399).

CH_3; $HO \cdot$; $:O$; $O:$; $\cdot NH_2$; $CH(CH_3)_2$

6-Anilino-3-oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 6-Anilino-3-oxy-thymochinon[1] $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-thymochinon mit Anilin und Alkohol (oder Eisessig); man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol oder verd. Essigsäure um (SCHULZ, *B.* **16**, 902). — Schwarzviolette Nadeln. F: 134° bis 135°; leicht löslich in Chloroform und Benzol mit tiefroter Farbe; löst sich in Ammoniak und Alkalicarbonaten mit blauvioletter Farbe (SCH.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in Anilin und 3.6-Dioxy-thymochinon (SCH.). Durch 2-tägiges Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbad entsteht 3.6-Diamino-thymochinon (S. 153) (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 115). Beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung wird eine bei 158° schmelzende Verbindung gebildet (SCH.).

6 - p - Toluidino - 3 - oxy - 2 - methyl - 5 - isopropyl-p-chinon, 6-p-Toluidino-3-oxy-thymochinon[1] $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-thymochinon mit p-Toluidin und Alkohol (oder Eisessig) (SCHULZ, *B.* **16**, 902). — F: 164—165°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Thymochinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aminoderivate des 5.6-Dioxy-hydrindons-(1) $C_9H_8O_3 = (HO)_2C_9H_6:O$ (Bd. VIII, S. 290).

2-Amino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 409) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2173). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Salzsaures Salz. Krystalle. — $2C_{11}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

2-Benzamino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) $C_{18}H_{17}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) in Wasser mit Benzoylchlorid und Kalilauge (R., *Soc.* **95**, 2173). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Essigester). F: 224°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivate der Pipitzahoinsäure $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6H(OH)(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 295).

Aminopipitzahoinsäure [1]), **Aminoperezon** $C_{15}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 1 Tl. Pipitzahoinsäure (Perezon) (Bd. VIII, S. 295) mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd (MYLIUS, *B.* **18**, 938). Beim Erhitzen von Anilinopipitzahoinsäure mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 106). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (A., L.), 153—154° (M.). Sublimiert leicht (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (A., L.). Die Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sind purpurrot. Löst sich in Alkalien blauviolett (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot (A., L.). Wird durch konz. Salzsäure in Ammoniak und Oxypipitzahoinsäure (Bd. VIII, S. 408) zerlegt (M.; A., L.). Auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol entsteht Oxypipitzahoinsäure (A., L.).

[Formel: Chinonring mit O (oben), O (unten), HO·, ·CH:CH·CH$_3$, C_6H_{13}·, ·NH$_2$]

Methylaminopipitzahoinsäure, Methylaminoperezon $C_{16}H_{23}O_3N = (CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Perezon und Methylamin; man übersättigt die filtrierte Lösung mit Salzsäure (MYLIUS, *B.* **18**, 940). — Kornblumenblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit purpurroter Farbe. Leicht löslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau.

Anilinopipitzahoinsäure, Anilinoperezon $C_{21}H_{25}O_3N = (CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Pipitzahoinsäure mit überschüssigem Anilin (ANSCHÜTZ, *B.* **18**, 714; A., LEATHER, *A.* **237**, 103). Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Pipitzahoinsäure mit Anilin (MYLIUS, *B.* **18**, 941). — Dunkelblaue oder violette Nadeln (aus Alkohol). F: 133—137° (A.), 138—139° (M.). Sublimiert unzersetzt in stahlblauen Nadeln (A.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Benzol und Eisessig (M.). Löslich in verdünnter kalter Natronlauge (A.), unlöslich in Salzsäure (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau (M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° in Anilin und Aminopipitzahoinsäure (s. o.) (A., L.). Beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade erhält man Anilin und Oxypipitzahoinsäure (A., L.).

o-Toluidino-pipitzahoinsäure, o-Toluidino-perezon $C_{22}H_{27}O_3N = (CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Pipitzahoinsäure und überschüssigem o-Toluidin in alkoh. Lösung (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 104). — Violette Nädelchen (aus Alkohol). F: 109—111° (A., L.), 135—136° (MYLIUS, *B.* **18**, 942). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (A., L.).

p-Toluidino-pipitzahoinsäure, p-Toluidino-perezon $C_{22}H_{27}O_3N = (CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der o-Toluidino-pipitzahoinsäure. — Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 104), 133—135° (MYLIUS, *B.* **18**, 942). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (A., L.).

---

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 15.

d) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_3$.

3-Anilino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH\cdot OH}_{CO\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH}_{CO\cdot CH}\rangle O$ (Syst. No. 2480), gelöst in 50 Tln. Alkohol, mit überschüssigem Anilin; man trennt die beiden ausgeschiedenen Verbindungen durch verd. Natronlauge, in welcher sich nur das 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) löst (ZINCKE, *B.* **25**, 3604; Z., WIEGAND, *A.* **286**, 73). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (Z.; Z., W.). — Geht beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig in 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) über (Z.; Z., W.).

3-β-Naphthylamino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH\cdot OH}_{CO\cdot CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH}_{CO\cdot CH}\rangle O$ (Syst. No. 2480) und β-Naphthylamin, neben 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 72). — Goldglänzende Nadeln. Kaum löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig entsteht 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4).

e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. ***Aminoderivate des 4-Oxy-naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 300).

3-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH_2}$ ist desmotrop mit 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 259.

3-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot CO}_{C(OH)===C\cdot NH_2}$ ist desmotrop mit 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1), S. 259.

3-Anilino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot C_6H_5}$ ist desmotrop mit 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3-o-Toluidino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 3-o-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3-p-Toluidino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 3-p-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3-α-Naphthylamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ ist desmotrop mit 3-α-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3-β-Naphthylamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ ist desmotrop mit 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_4N = C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{C(OH):C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

3 - Acetamino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2) - oxim - (1) $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop C(OH) = C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1), S. 261.

5 - Amino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 261.

O, :O, H_2N, OH

7 - Amino-4-oxy - naphthochinon - (1.2) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7 - Amino - 2 - oxy - naphthochinon-(1.4), S. 262.

O, $H_2N\cdot$, :O, OH

8 - Amino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 262.

H_2N, O, :O, OH

8 - Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 263.

$CH_3\cdot CO\cdot NH$, O, :O, OH

2. ***Aminoderivat des 7-Oxy-naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 299).

4 - Anilino - 7 - oxy - naphthochinon - (1.2) $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) $HO\cdot C_6H_3\langle{CO — C(OH) \atop C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH}$, Bd. XII, S. 227.

O, $HO\cdot$, :O, $NH\cdot C_6H_5$

3. ***Aminoderivate des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 300).

3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 1 Tl. 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 308) mit $1^1/_2$ Tln. Zinn und 3 Tln. rauchender Salzsäure in gelinder Wärme (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in alkoh. Ammoniak (D., M., *B.* 11, 1320). Durch Reduktion von 2.4-Dioxo-1.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (bezw. 2.4-Dinitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Bd. VII, S. 890) mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid (v. KOSTANECKI, *B.* 22, 1346). Aus salzsaurem 3-Amino-1.2.4-trioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 835) in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid (KEHRMANN, *B.* 21, 1781). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus heißem Eisessig oder Alkohol). Färbt sich gegen 100° schwarz; läßt sich nur unter starker Zersetzung sublimieren; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit blutroter Farbe, wenig in der Kälte; löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefblauer Farbe (D., M.). — Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phthalsäure oxydiert (D., M.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht eine farblose Lösung (D., M.). Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170—180° in Ammoniak und Dioxy-naphthochinon (Bd. VIII, S. 411) (D., M.). — $AgC_{10}H_6O_3N$. Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag (D., M.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$. Dunkelviolettblauer Niederschlag (D., M.).

3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH \atop CO — C\cdot NH_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin; man fällt das Oxim mit verd. Essigsäure aus (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 185). — Hellgrünlichgelber Niederschlag. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig auf Zusatz von etwas

Salzsäure; leicht löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren. Gibt mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 2.4-Diamino-1.3-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804). — Salzsaures Salz. Hellgelbe Nädelchen.

3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem 1.2.3.4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) von ZINCKE, OSSENBECK (Bd. VII, S. 890) und Anilin in Eisessig (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 22). Durch Kochen des 3-Chlor-2-phenylnitrosamino-naphthochinons-(1.4) (S. 169) mit verd. Alkalilauge und Ansäuern der Lösung (PLAGEMANN, *B.* **16**, 896). Beim Erhitzen von 3-Anilino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (S. 258) für sich oder mit Eisessig (ZINCKE, *B.* **25**, 3605). Entsteht neben 3-Anilino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) beim Erwärmen des Diketotetrahydronaphthylenoxyds $C_6H_4\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}\rangle O$ (Syst. No. 2480) in alkoh. Lösung mit Anilin (Z., *B.* **25**, 3605; Z., WIEGAND, *A.* **286**, 72, 73). — Tief indigoblaue, metallglänzende Nädelchen (aus heißem Alkohol oder Eisessig). F: 210° (P.; Z., W.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig (Z.; Z., W.). Löst sich in verd. Ammoniak und in verd. Natronlauge (P.). Bildet mit den Schwermetallen unlösliche Salze (P.). Spaltet beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure Anilin ab (P.). Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig entstehen Isonaphthazarin (Bd. VIII, S. 411) und Tribromanilin (Z.; Z., W.).

3-o-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und o-Toluidin (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 74). — Tiefblaue Blättchen. F: 172°.

3-p-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und p-Toluidin (Z., W., *A.* **286**, 74). — Tiefblaue Blättchen. F: 188°.

3-α-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und α-Naphthylamin (Z., W., *A.* **286**, 74). — Schwarzblaue Blättchen (aus 80%iger Essigsäure). F: 174°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert mit Brom neben wenig Isonaphthazarin eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 114° schmelzende Verbindung.

3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot C_{10}H_7}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und β-Naphthylamin (Z., W., *A.* **286**, 75). — Dunkelblaue Blättchen. F: 178°.

3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_4N = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Behandeln von 3-Acetamino-1.2.4-triacetoxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 835) mit konzentrierter kalter Kalilauge bei Gegenwart von Luft (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] **40**, 183). Aus 4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 155) mit warmer verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2407). Aus 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) (S. 261) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (K., Z., *B.* **31**, 2409). Aus 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) und Essigsäureanhydrid beim Kochen (K., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 219—220° (K., W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; die Lösung in Alkalien ist blutrot (K., W.). — Durch längeres Kochen mit Kalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten (K., W.).

3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **4-Amino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\langle{CO —— C\cdot OH \atop C(:NH)\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. $C_6H_4\langle{CO —— CO \atop C(NH_2):C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Zufügen von konzentriertem wäßrigem Ammoniak zur siedenden alkoholischen Lösung des 3-Acetamino-naphthochinons-(1.2) (S. 155) (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2408). — Schokoladefarbene Nädelchen. F: 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas besser in siedendem Alkohol. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelbrot.

3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) bezw. **4-Methylamino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{——}C\cdot OH}_{C(:N\cdot CH_3)\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{——}CO}_{C(NH\cdot CH_3):C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Zufügen 33%iger wäßr. Methylaminlösung zur Suspension von 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 155) in Alkohol und $^1/_4$-stdg. Durchleiten von Luft (K., Z., *B.* **31**, 2409). — Dunkelrotbraune Kryställchen. F: 245—246°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. In warmer verdünnter Natronlauge mit blutroter Farbe unter Bildung von Acetamino-oxy-naphthochinon (S. 260) löslich.

3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{——}C\cdot OH}_{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{——}CO}_{C(NH\cdot C_6H_5):C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim mehrstündigen Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des 3-Acetamino-naphthochinons-(1.2) (S. 155) (K., Z., *B.* **31**, 2410). — Schwarzbraune Kryställchen. F: ca. 308°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol mit dunkelroter Farbe, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. — Geht beim längeren Kochen der Lösungen in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3594) über.

[Strukturformel: O; :O; N; $C_6H_5\cdot N$—$C\cdot CH_3$]

3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH}_{CO\text{——}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] **40**, 184). — Goldgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190—200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Xylol.

5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **5-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3282. — *B.* Durch Kochen einer wäßrigen, alkali- oder säurehaltigen Lösung von 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 172) (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2422; K., ST.). — Dunkelrote, schwach metallglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 221°; löslich in Alkalien mit dunkelblutroter Farbe unter Bildung beständiger Salze; die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet auf Wasserzusatz das Chinon ab; die orangegelben Salze mit Mineralsäuren werden von Wasser zerlegt (K., H.).

[Formel I: O; ·OH; H_2N; O] [Formel II: O; :O; H_2N; OH]

Diacetylderivat $C_{14}H_{11}O_5N = C_{10}H_5O_3N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* **31**, 2423). — Orangegelbe Krystallkörner (aus Benzol).

6-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-6-acetamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{18}H_{14}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei etwa 1-stdg. Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des 6-Acetamino-naphthochinons-(1.2) auf dem Wasserbade (KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2416). — Rotes Krystallpulver. F: 282° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol (K., M.). Löst sich in viel Eisessig mit kirschroter Farbe; löst sich mit hellroter Farbe in Natronlauge unter Salzbildung; ist aus der gelbbraunen Lösung in konz. Schwefelsäure durch viel Wasser unverändert fällbar

[Formel I: $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$; O; ·OH; $N\cdot C_6H_5$] [Formel II: $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$; O; :O; $NH\cdot C_6H_5$]

(K., M.). — Bei der Kondensation mit 2-Amino-diphenylamin in Gegenwart von Salzsäure bilden sich die beiden Naphthophenazinderivate der Formeln III und IV, von denen IV

III. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, $C_6H_5\cdot NH\cdot$, N, N, Cl C_6H_5 IV. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, Cl C_6H_5, N, N, $C_6H_5\cdot NH\cdot$

bei längerer Einw. von Salzsäure unter Anilinabspaltung zersetzt wird (K., SILBERSTEIN, *B.* **33**, 3302).

7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 7-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Man kocht 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser bis zur Lösung, fügt verd. Natronlauge hinzu und kocht, bis die gelbbraune Flüssigkeit fuchsinrot geworden ist; dann neutralisiert man mit Essigsäure (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3288). Entsteht auch aus 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) sowie aus 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) durch längere Einw. von Alkalien oder verd. Mineralsäuren (K., ST.). — Braunrote Kryställchen.

I. $H_2N\cdot$, O, $\cdot OH$, O II. $H_2N\cdot$, O, :O, OH

7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Neben 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) durch Kochen von 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser; bei Behandlung des Produktes mit kalter $10^0/_0$iger Natronlauge geht nur das 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in Lösung (KEHRMANN, STEINER, *B.* **33**, 3287). — Schwarzviolette Prismen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser und verd. Salzsäure mit violetter Farbe. — Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (s. o.).

I. $H_2N\cdot$, O, $\cdot OH$, NH II. $H_2N\cdot$, O, :O, NH_2

7-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-7-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{18}H_{14}O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 7-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 159) und Anilin in Alkohol (KEHRMANN, WOLFF, *B.* **33**, 1541). — Braunrote Krystalle. F: ca. 280° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist gelbbraun.

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, O, $\cdot OH$, $N\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, O, :O, $NH\cdot C_6H_5$

8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 8-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173), 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) oder 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) mit verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* **34**, 1227). — Metallisch grün glänzende, dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 225° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit ponceauroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb, in Alkalien rotgelb.

I. H_2N O, $\cdot OH$, O II. H_2N O, :O, OH

8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Neben kleineren Mengen 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser; man trennt die beiden Verbindungen in Form ihrer Acetylderivate [s. S. 263 bei 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4)] und verseift die Acetylverbindung durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (K., M., *B.* **34**, 1227, 1232). — Dunkelrote Nädelchen.

I. H_2N O, $\cdot OH$, NH II. H_2N O, :O, NH_2

8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 8-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_4N$, Formel I bezw. II. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen des 8-Amino-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (S. 262) mit Essigsäureanhydrid (K., M., *B.* **34**, 1228). — Dunkelbraune Nadeln (aus Wasser). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung gegen 200°. Ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkohol mit kirschroter, in Alkalien mit orangeroter Farbe.

I. $CH_3\cdot CO\cdot HN$, O, ·OH, O II. $CH_3\cdot CO\cdot HN$, O, :O, OH

8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bezw. 4.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.* 5 g des beim Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser entstehenden Gemisches von 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) und 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) werden mit 20%iger Salzsäure zum Brei verrieben und in der Kälte mit Zinnchlorür

I. $CH_3\cdot CO\cdot NH$, O, ·OH, $N\cdot CO\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot CO\cdot NH$, O, :O, $NH\cdot CO\cdot CH_3$

reduziert; konz. Salzsäure fällt dann die Hydrochloride der beiden Hydrochinone in Form hellgrauer Nädelchen aus; diese werden mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in die Tetraacetylderivate (Nadeln) übergeführt und letztere durch die berechnete Menge Natronlauge zu den Diacetylverbindungen verseift, welche mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert werden; dem sich ausscheidenden Gemenge von 8-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) und 2.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) läßt sich das letztere durch Alkohol entziehen (K., M., *B.* **34**, 1230). — Rote Blätter (aus Eisessig). F: 240—245° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

4. ***Aminoderivate des 5-Oxy-naphthochinons-(1.4)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 308).

2 oder 3-Dimethylamino-5-oxy-naphthochinon-(1.4), Dimethylaminojuglon $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Stehen von Juglon (Bd. VIII, S. 308) oder α-Hydrojuglon (Bd. VI, S. 1134) mit überschüssiger Dimethylaminlösung an der Luft (Mylius, *B.* **18**, 464). — Braunviolette Tafeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Dimethylamin und Oxyjuglon (Bd. VIII, S. 412).

O, $\cdot N(CH_3)_2$, HO, O oder O, $\cdot N(CH_3)_2$, HO, O

2 oder 3-Anilino-5-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4.5- oder 4.8-Dioxy-naphthochinon-(1.2)-anil-(2), Anilinojuglon $C_{16}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CO\cdot CH}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\langle{}^{CO—\ C:N\cdot C_6H_5}_{C(OH):CH}$. *B.* Bei ½-stündigem Kochen von Oxyjuglon (Bd. VIII, S. 412) mit Anilin und Alkohol (Mylius, *B.* **18**, 473). — Rote Tafeln. F: 230°. Sublimierbar. Äußerst schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Purpurfarbe. Schwer löslich mit purpurroter Farbe in Alkalien. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure in Anilin und Oxyjuglon gespalten.

8-Amino-5-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1) („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.8-Dinitro-naphthalin") $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Auffassung vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. IV [Berlin 1899], S. 266, Bd. V [Berlin 1901], S. 241, sowie die nach dem Literaturschlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Dimroth, Ruck *A.* **446**, 123, über die Formulierung des Naphthazarins als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4). — *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit Schwefelsäure von 66° Bé auf 125—130° unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie aromatischen Aminen, Metallen oder reduzierend wirkenden Salzen; man fällt das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" aus den so erhaltenen Lösungen durch Neutralisieren mit Natronlauge (Bad. Anilin-

H_2N, NH, HO, O

u. Sodaf., D. R. P. 76922; *Frdl.* 4, 344). Bei der elektrochemischen Reduktion des 1.8-Dinitro-naphthalins in Schwefelsäure von 66° Bé bei 130° (B. A. S. F., D. R. P. 79406; *Frdl.* 4, 345). — Metallglänzendes schwarzvioletttes Pulver (B. A. S. F., D. R. P. 76922). Schwer löslich in Wasser mit violetter Farbe; löslich in Natronlauge und Sodalösung mit blauvioletter, in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 76922). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)[1]) über (B. A. S. F., D. R. P. 76922). Gibt in mineralsaurer Lösung mit Natriumthiosulfat einen schwarzen Farbstoff, der wahrscheinlich aus einer Thiosulfonsäure besteht und mit Natronlauge eine grüne Lösung liefert, die an der Luft blau wird (B. A. S. F., D. R. P. 147945; *Frdl.* 7, 242; *C.* **1904** I, 234).

8-Amino-5-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.5-Dinitro-naphthalin") $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Auffassung vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. V [Berlin 1901], S. 241, sowie die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 123, über die Formulierung des Naphthazarins als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4). — *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (DE AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 253, 439). Beim Eintragen von Zink in eine Lösung von 1.5-Dinitronaphthalin in rauchender Schwefelsäure bei 200° (DE AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 251). Beim Hinzufügen einer Schwefelsesquioxydlösung (durch Lösen von 1 Tl. Schwefel in 50 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt erhalten) zu einer Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (FRIEDLÄNDER, v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 411; BAYER & Co., D. R. P. 71386; *Frdl.* 3, 271). An Stelle des Schwefels oder des Schwefelsesquioxyds können auch Substanzen verwendet werden, die leicht Schwefel abgeben, wie H_2S, S_2Cl_2 (BAYER & Co., D. R. P. 77330; *Frdl.* 4, 346). Beim Eintragen von Kieselgur oder Tierkohle in eine Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat und rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydrid (OESINGER & Co., D. R. P. 84892; *Frdl.* 4, 347). — *Darst.* Das Natriumsalz wird beim Einleiten von Luft in eine eisgekühlte Lösung des 4.8-Diamino-1.5-dioxy-naphthalins („Leukoverbindung des Naphthazarin-Zwischenproduktes", Bd. XIII, S. 805) in wäßr. Natronlauge erhalten. Durch Behandeln der hierbei erhaltenen Lösung mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure, erhält man das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" in reiner Form (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 108551; *Frdl.* 5, 318; *C.* **1900** I, 1184). Zur Isolierung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes" aus der Naphthazarinschmelze trägt man diese in Eiswasser ein, filtriert und gibt Zinkchloridlösung hinzu; es fällt eine dunkelviolette Zinkverbindung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes" aus; man erhält aus dieser das reine Zwischenprodukt durch Kochen mit Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 111683; *Frdl.* 6, 444; *C.* **1900** I, 610). Zur Reinigung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes" behandelt man seine wäßr. Lösung mit Natriumhypochloritlösung oder mit Kaliumdichromat (B. A. S. F., D. R. P. 101372; *Frdl.* 5, 319; *C.* **1899** I, 1089) und kocht das Oxydationsprodukt mit Eisessig, wobei sich das Zwischenprodukt in reinem Zustande ausscheidet (B. A. S. F., D. R. P. 108552; *Frdl.* 5, 320; *C.* **1900** I, 1184). — Indigoähnliche Krystalle (B. A. S. F., D. R. P. 108551); dunkelviolette glänzende Krystalle (H. F., D. R. P. 111683). Kaum löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser mit blauvioletter Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Löst sich in Natronlauge und in Sodalösung mit blauer Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Löst sich in verd. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551; H. F., D. R. P. 111683), in konz. Schwefelsäure mit brauner (B. A. S. F., D. R. P. 76922, 108551; *Frdl.* 4, 344) und in konz. Salzsäure mit gelblichbrauner Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" wird in wäßr. Lösung durch Natriumhypochlorit oder Kaliumdichromat zu einem schwarzen Farbstoff oxydiert (B. A. S. F., D. R. P. 101372), der beim Kochen mit Eisessig das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" zurückbildet (B. A. S. F., D. R. P. 108552) und beim Erhitzen mit Alkalisulfid und $ZnCl_2$ einen graublauen Baumwollfarbstoff (Melanogenblau) liefert (H. F., D. R. P. 116417; *Frdl.* 6, 792; *C.* **1901** I, 77). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4.8-Diamino-1.5-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) (FRIEDLÄNDER, v. SCHERZER, *C.* **1900** I, 411; B. A. S. F., D. R. P. 101371; *Frdl.* 5, 317; *C.* **1899** I, 1089). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" geht beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)[1]) über (B. A. S. F., D. R. P. 76922, 108551; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. V [Berlin 1901], S. 242).

---

[1]) Das in Bd. VIII, S. 412 als 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) bezeichnete Naphthazarin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 123, als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 100—110° einen blauen Wollfarbstoff (H. F., D. R. P. 117359; *Frdl.* **6**, 445; *C.* **1901** I, 287). Verwendung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes" zur Darstellung von graublauen bis blauvioletten Baumwollfarbstoffen durch Erhitzen mit Alkalipolysulfid ohne oder mit Zusatz von Zinkchlorid: H. F., D. R. P. 114266, 114267; *Frdl.* **6**, 791, 792; *C.* **1900** II, 999. Überführung in Schwefelfarbstoffe s. auch bei 1.5-Dinitronaphthalin (Bd. V, S. 559). Überführung in Farbstoffe durch Behandlung mit Phenolen und konz. Schwefelsäure: B. A. S. F., D. R. P. 103150; *Frdl.* **5**, 323; *C.* **1899** II, 548. Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt" liefert beim Erhitzen mit Anilin oder Homologen in Gegenwart von Eisessig oder von etwas Salzsäure Kondensationsprodukte, aus welchen durch Sulfurierung grüne bis graublaue Wollfarbstoffe erhalten werden (B. A. S. F., D. R. P. 118078; *Frdl.* **6**, 446; *C.* **1901** I, 550; H. F., D. R. P. 125574; *Frdl.* **6**, 447; *C.* **1901** II, 1187).

f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$.

1. *Aminoderivat des 2.4-Dioxy-benzophenons* $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 312).

2'-Amino-2.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2'-p-Toluolsulfamino-2.4-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4335). — Gelbe Nadeln. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Kochen 3-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514).

H_2N $O\cdot CH_3$
$\langle\ \rangle\cdot CO\cdot\langle\ \rangle\cdot O\cdot CH_3$

2'-p-Toluolsulfamino-2.4-dimethoxy-benzophenon $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Schwefelkohlenstoff in ihr Chlorid über und erwärmt weiter mit Resorcindimethyläther und Aluminiumchlorid (U., D., *B.* **39**, 4334). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Eisessig 2'-Amino-2.4-dimethoxy-benzophenon (s. o.). — Natriumsalz. Schwach gefärbte Blättchen. Schwer löslich.

2. *Aminoderivat des 2.5-Dioxy-benzophenons* $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 312).

2'-Amino-2.5-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2'-p-Toluolsulfamino-2.5-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4334). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 2-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514).

H_2N $O\cdot CH_3$
$\langle\ \rangle\cdot CO\cdot\langle\ \rangle$
$O\cdot CH_3$

2'-p-Toluolsulfamino-2.5-dimethoxy-benzophenon $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Hydrochinondimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (U., D., *B.* **39**, 4333). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig entsteht 2'-Amino-2.5-dimethoxy-benzophenon (s. o.).

3. *Aminoderivat des 3.4-Dioxy-benzophenons* $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 315).

2'-Amino-3.4-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2'-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-benzophenon (S. 266) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4336). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 74°. Leicht löslich mit gelber Farbe in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 2.3- oder 3.4-Dimethoxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 329) und das nicht näher beschriebene 2-Oxy-3'.4'-dimethoxy-benzophenon.

H_2N $O\cdot CH_3$
$\langle\ \rangle\cdot CO\cdot\langle\ \rangle\cdot O\cdot CH_3$

2'-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-benzophenon $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über und erwärmt dann mit Veratrol und Aluminiumchlorid (U., D., *B.* **39**, 4336). — F: 125°. — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie die beiden Isomeren (S. 265).

4. ***Aminoderivat des 3.3'-Dioxy-benzophenons*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 316).

4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 496). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 227°. — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-benzhydrol (Bd. XIII, S. 836).

$$H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$$

4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon $C_{19}H_{20}O_5N_2 = CO[C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 813) durch Oxydation mit Dichromat und verd. Schwefelsäure bei 100° (FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 495). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 208—209°.

2. Aminoderivat eines Dioxy-oxo-äthyl-phenanthrentetrahydrids $C_{16}H_{16}O_3 = (HO)_2C_{14}H_9(:O) \cdot C_2H_5$.

Methylthebainonmethin $C_{20}H_{25}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_9(:O) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ mit Derivaten s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

g) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$.

4-Amino-1.10-dioxy- oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9) bezw. 4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracen $C_{14}H_{11}O_3N =$

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix} C_6H_2(OH)(NH_2) \quad \text{oder} \quad C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix} C_6H_2(NH_2)(OH) \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) \\ C(OH) \end{matrix} C_6H_2(OH)(NH_2)$$

B. Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) durch hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$ in schwach alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 207668; *C.* **1909** I, 1287). — Gelbbraunes Pulver. Die Lösungen in heißem Wasser und in Alkohol sind gelb, die in konz. Schwefelsäure gelb mit grüngelber Fluorescenz. — Beim Kochen der verdünnten alkalischen Lösung entsteht unter Blaufärbung 4-Amino-1-oxy-anthrachinon. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431).

4-Anilino-1.10-dioxy- oder 1-Anilino-4.10-dioxy-anthron-(9) bezw. 4-Anilino-1.9.10-trioxy-anthracen $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix} > C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C(OH) \\ C(OH) \end{matrix} \right\} C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit Anilin in Eisessig auf 120—125° (BAYER & Co., D. R. P. 93223; *Frdl.* **4**, 320). Durch Verschmelzen von 10 Tln. Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit 100 Tln. Anilin, 10 Tln. Zinnchlorür und 25 Tln. salzsaurem Anilin bei 95—100° (B. & Co., D. R. P. 93223). — Schwarze Nadeln mit grünlichem Schimmer (aus Methylalkohol). F: 135°; die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Borsäure schmutzig grün; die rotbraune Lösung in heißem Alkali wird an der Luft unter Bildung von Chinizarin violett (B. & Co., D. R. P. 93223). Gibt bei der Oxydation 4-Anilino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (B. & Co., D. R. P. 98011; *Frdl.* **5**, 292).

h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 338). Vgl. auch No. 3, S. 277.

Monoaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.

2-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

2-Amino-1-oxy-anthrachinon, 2-Amino-erythrooxyanthrachinon, β-Alizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imids-(9) (s. u.) mit wenig Salzsäure (SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1206; vgl. LIEBERMANN, *A.* **183**, 210). Beim Kochen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) mit Natronlauge (SCH., PA., *B.* **39**, 1201; vgl. v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 137, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rotbrauner, in Äther mit gelbbrauner Farbe (v. P.). Wenig löslich in wäßr. Ammoniak (v. P.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (v. P.). Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° (v. P.). Durch Behandlung der alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) entsteht Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) (v. P.). — Die Salze sind wenig löslich; das violettblaue Bariumsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons vom 1-Amino-2-oxy-anthrachinon) (v. P.).

[Strukturformel: $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH_2$ — OH in 1-, NH_2 in 2-Stellung]

2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_4{<}{C(:NH)\atop CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1201, 1202. — *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Alizarin mit 28%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° neben Aminooxy-anthrachinon oder bei 5-stdg. Erhitzen von Alizarin mit 52%igem Ammoniak auf 140° (SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1203, 1205; vgl. LIEBERMANN, *A.* **183**, 209; v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 133). — Metallglänzende Krystalle (aus Alkohol). Entwickelt bei 250° Ammoniak, schmilzt gegen 280°; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; in der Wärme sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leichter in Eisessig und Essigester, in allen diesen Mitteln mit blauer Farbe; löslich mit violetter Farbe in siedendem Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol unter Ammoniakentwicklung (SCH., PA.). Die Lösung in kalter konzentrierter Salzsäure ist gelb, die in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist rot; wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt (SCH., PA.). Unlöslich in verd. Ammoniak (L.; v. PE.). Die Lösung in kalter Natronlauge ist fuchsinrot, beim Neutralisieren fällt das Imid unverändert aus (SCH., PA.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.; vgl. v. PE.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin (v. PE.). Gibt beim Kochen mit Alkohol und wenig Salzsäure 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.; vgl. L.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Alizarin übergeführt (v. PE.). Liefert bei der Behandlung der alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) Erythrooxyanthrachinon (v. PE.). Gibt beim Kochen mit Eisessig 2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.). — $KC_{14}H_9O_2N_2 + CH_3\cdot OH$ (SCH., PA.).

2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons mit wenig Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 110—120° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 146). Bei 3-stdg. Kochen des 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imids-(9) mit Eisessig (SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1205). — Braungelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 242° (v. PE.; SCH., PA.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (v. PE.). Schwer löslich in Kalilauge mit rotvioletter Farbe (v. PE.). Gibt mit Barytwasser eine violettblaue, schwer lösliche Fällung (v. PE.).

2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) $C_{16}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_4{<}{C(:NH)\atop CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1204). — Krystallpulver. Beginnt bei 225° sich zu zersetzen.

[Anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{14}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und 1-Amino-anthrachinon (S. 177) durch Erhitzen mit Kaliumacetat, Kupferstaub und Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). — Schwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). Die grüne Lösung in Schwefelsäure gibt mit Wasser violette Flocken. — Die Küpe färbt Baumwolle violett.

[Strukturformel: 4-Nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)–NH–anthrachinonyl-(1)]

3-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

3-Amino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) beim Erwärmen mit Ammoniumsulfhydrat (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4436; SCHOLL, Privatmitteilung). — Rote Nadeln. Schmilzt bei 310° noch nicht. Sublimierbar.

Vgl. auch den Artikel Purpuroxanthinamid auf S. 277.

5.8-Dichlor-3-dimethylamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen der 3.6-Dichlor-2-[2-oxy-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1920) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SEVERIN, *Bl.* [3] **29**, 62). — Violett bronzefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 185°.

5.6.7.8-Tetrachlor-3-diäthylamino-1-oxy-anthrachinon $C_{18}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1911) mit der 8-fachen Menge rauch. Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade und Eingießen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 749). — Bronzeviolette Schuppen (aus Eisessig und Alkohol). F: 192°.

4-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

4-Amino-1-oxy-anthrachinon, 4-Amino-erythrooxyanthrachinon, Chinizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) mit Phthalsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 94396; *C.* **1898** I, 543). Durch Behandlung von 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) mit Schwefelsesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 94396). Durch Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 94396). Aus 1-Amino-anthrachinon bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 25—40° (B. & Co., D. R. P. 154353; *C.* **1904** II, 1013). Aus 1-Amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) und Borsäure auf 180—200° (B. & Co., D. R. P. 164727; *C.* **1905** II, 1702). Aus 1-Amino-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé), Borsäure und Mercurosulfat auf 190—200° (B. & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905** II, 864). Beim Behandeln von 4-Brom-1-amino-anthrachinon mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). Aus 1-Hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) durch Umlagerung mittels konz. Schwefelsäure (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2943). Durch Erhitzen des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf diazotiertes 1-Amino-anthrachinon [Anthrachinondiazohydroxylamid (Syst. No. 2242)] mit konz. Schwefelsäure (WACKER, *B.* **35**, 3923). — Rotviolettes Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). F: 207—208°; löslich in Alkohol und Benzol mit fuchsinroter, in Natronlauge mit violetter und in konz. Salzsäure mit gelber Farbe (W.). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) in Gegenwart von Borsäure 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 161035; *C.* **1905** II, 283). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung gibt beim Kochen mit Alkali eine in Natronlauge mit roter Farbe lösliche Verbindung, die wahrscheinlich Monooxyanthrachinon ist; kuppelt man die Diazoverbindung mit Dimethylamin und erhitzt die erhaltene Diazoaminoverbindung mit Schwefelsäure auf 160—180°, so erhält man Chinizarin (W.). Beim Erhitzen mit 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). Beim Erhitzen mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) unter Zusatz von Kaliumacetat und Kupferstaub in Nitrobenzol entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). Überführung in 4-Acetamino-1-oxy-anthrachinon durch Essigsäureanhydrid in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; *C.* **1909** II, 765. Durch Erhitzen mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) und Nitrobenzol entsteht N.N'-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 212436; *C.* **1909** II, 769). Durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Borsäure entsteht 1-Amino-4-anilino-anthrachinon (S. 198) (B. & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und krystallisierter Borsäure auf 150—160° 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure auf 100—130° Leukochinizaringrün (S. 242) (B. & Co., D. R. P. 94396). Beim Erhitzen mit 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 271) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206).

4-Amino-1-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) durch Nitrieren und Reduzieren der Nitroverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 191731; *C.* **1908** I, 570). — Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). Ersetzt man hierbei das 2-Chlor-anthrachinon durch 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788), so entsteht 2.6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (B. & Co.). Analog vollzieht sich die Reaktion mit 2.7-Dichlor-anthrachinon (B. & Co.). Beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923), Zinnchlorür, Borsäure und Natriumacetat entsteht ein grüner Farbstoff (H. F.).

4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) und Methylamin in Pyridin auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). Aus 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) und rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 30—35° (B. & Co., D. R. P. 154353; *C.* **1904** II, 1013). Beim Behandeln von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). — Bronzeglänzende Krystalle. Die Lösungen in Chloroform oder Eisessig sind violett; die Lösung in rauchender Salzsäure ist gelb und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634).

4-Dimethylamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chinizarin und Dimethylamin in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Braunrote Nadeln mit grünem Schimmer (aus Pyridin). F: 245°; die Lösung in Chloroform ist blaurot, die in konz. Salzsäure ist goldgelb und gibt beim Eingießen in Wasser einen violettbraunen Niederschlag; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist lebhaft orangerot und wird auf Zusatz von Borsäure blaurot mit gelber Fluorescenz; die Lösung in Natronlauge ist violett (B. & Co., D. R. P. 136777). — Beim Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin und mit Borsäure auf 180—200° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* **1903** I, 680).

4-Anilino-1-oxy-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 10 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig 2—3 Stdn. auf ca. 120—125°, gießt die Schmelze nach dem Erkalten in verd. Salzsäure, filtriert, wäscht und oxydiert das Reaktionsprodukt in Schwefelsäure oder Eisessig mit Braunstein (BAYER & Co., D. R. P. 93223, 98011; *Frdl.* 4, 320; 5, 292). Durch 1-stdg. Erhitzen von gleichen Teilen Leukochinizarin, Anilin und Eisessig auf 120—125° bei Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 140; *C.* **1908** I, 2178). — Blauschwarze Nadeln (aus Eisessig), dunkelviolette metallglänzende Nadeln (aus Methylalkohol). F: 158° (B. & Co.), 153° (G.). Schwer löslich in Alkohol mit violetter, leichter in Chloroform mit blauvioletter und in Eisessig mit blauer Farbe (G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure blau wird (B. & Co.,; G.). Sehr wenig löslich in Alkalien mit violetter Farbe (G.).

4-o-Toluidino-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) und o-Toluidin in Eisessig bei 120—125° unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *C.* **1908** I, 2178). — Dunkelviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in Alkohol und Eisessig mit violettroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung [schwarzviolette Krystalle (aus Alkohol); F: 149°].

4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon, Chinizarinblau $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit p-Toluidin und sehr wenig Salzsäure einige Zeit auf 100°; die entstehende Leukoverbindung oxydiert sich leicht zu Chinizarinblau (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). Durch Erhitzen von Leukochinizarin und p-Toluidin in Eisessig auf 120—125° unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *C.* **1908** I, 2179). — Violettschwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 183° (G.). Löslich in Benzol (F., SCH.) und Eisessig (F., SCH.; G.) mit blauvioletter Farbe. Löslich in Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (G.). Löslich in alkoh. Natronlauge mit rein blauer Farbe (F., SCH.). — Liefert durch Sulfurierung den Farbstoff Alizarinirisol (Syst. No. 1923) (vgl. *Schultz, Tab.* No. 852).

[Anthrachinonyl-(2)]-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (s. o.) mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupfer-

O·CH₃ — CO, CO — NH — CO, CO

chlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. **1910** I, 216). Beim Erhitzen von 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit 2-Amino-anthrachinon (S. 191) unter denselben Bedingungen (B. & Co.). — Bordeauxfarbenes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{14}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) unter Zusatz von Kaliumacetat und Kupferstaub in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 208162; C. **1909** I, 1288). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{15}O_6N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)]_2NH$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 12,9 kg 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) mit 12 kg 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in 200 kg Nitrobenzol bei Gegenwart von 7 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 162824; C. **1905** II, 1206). — Bronzefarbene Krystalle. Die Lösung in warmem Nitrobenzol ist blau, die in konz. Schwefelsäure lauchgrün.

4-Acetamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon durch Acetylieren in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; C. **1909** II, 765).

4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und Chloracetylchlorid (Bd. II, S. 199) in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. **1909** II, 1286). — Orangerote Nadeln. Die Lösung in Pyridin und in konz. Schwefelsäure ist orange. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des 1-Sulfhydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) in Alkohol entsteht 4-{S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykoloylamino}-1-oxy-anthrachinon (s. u.). Analog verläuft die Reaktion mit 1.5-Disulfhydryl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 457).

4-Benzamino-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. **1910** II, 932). — Rote goldglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin mit oranger Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Findet unter der Bezeichnung Algolrosa (vgl. *Schultz, Tab.* No. 818) Verwendung als Küpenfarbstoff.

4-Benzamino-1-methoxy-anthrachinon $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. **1910** II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist goldgelb; konz. Schwefelsäure löst braun. Findet unter der Bezeichnung Algolscharlach (vgl. *Schultz, Tab.* No. 815) Verwendung als Küpenfarbstoff.

N.N′-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{32}H_{20}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

N.N′-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid $C_{34}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid auf 100° (B. & Co., D. R. P. 212436; C. **1909** II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

N.N′-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid $C_{34}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit Adipinsäure in Nitrobenzol auf 100—110° und Eintragen von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. **1910** I, 312). — Rötlich braunes Pulver.

4-{[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino}-1-oxy-anthrachinon, 4-{S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykoloylamino}-1-oxy-anthrachinon $C_{30}H_{17}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Sulfhydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) mit 4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon (s. o.) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. **1909** II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

S.S'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-(mercaptoacetamino)-1-oxy-anthrachinon], S.S'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-thioglykoloylamino-1-oxy-anthrachinon] $C_{46}H_{26}O_{10}N_2S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des 1.5-Disulfhydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 457) mit 4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 15,8 kg 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) mit 12 kg 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in 200 kg Nitrobenzol bei Gegenwart von 7 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206). — Schwarze Nadeln. Die Lösung in warmem Nitrobenzol ist blaugrün, die in konz. Schwefelsäure grünblau.

[4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{30}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). — Violettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

2.6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{26}O_8N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) mit 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). — Braunviolettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau. Findet unter dem Namen Algolbordeaux (vgl. *Schultz, Tab.* No. 829) als Küpenfarbstoff Verwendung.

2.7-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{26}O_8N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) mit 2.7-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). — Dunkelviolettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

3-Chlor-4-amino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_8O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon (S. 184) mit Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). — Braunrotes Pulver. Löst sich in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb und in Schwefelsäure + Borsäure blaurot mit Fluorescenz.

2-Brom-4-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon, Bromchinizarinblau $C_{21}H_{14}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 127532; *C.* **1902** I, 287). Aus 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 127439; *C.* **1902** I, 1032). — Blaue Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Anilin ist blau, die Lösung in Schwefelsäure ist grün, auf Zusatz von Borsäure blau; beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, welche Wolle in saurem Bade blau färbt (B. & Co., D. R. P. 127532).

3-Brom-4-amino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_8O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—110° oder mit rauchender Schwefelsäure auf 30—40° (BAYER & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). — F: 243° (Zers.); löst sich in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb, Zusatz von Borsäure bewirkt Umschlag dieser Farbe nach Blaurot (B. & Co., D. R. P. 203083). — Beim Erhitzen mit Kupferpulver, wasserfreiem Natriumacetat und Nitrobenzol oder mit Kupferpulver, Ätznatron und Naphthalin entsteht das Dioxyindanthren der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3638) (B. & Co., D. R. P. 193121; *C.* **1908** I, 573).

[Formel: OH, CO, CO, HN, NH, CO, CO, OH]

4-Amino-1-sulfhydryl-anthrachinon, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon (S. 183) und Natriumhydrosulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin). Löst sich in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure orangegelb (B. & Co., D. R. P. 206536). — Beim Erhitzen mit Schwefel, Schwefelnatrium und 10%igem wäßrigem Ammoniak auf 100° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4383) (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69). — Natriumsalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser mit blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 206536).

[Formel: N, S, C, CO, NH_2]

4-Amino-1-rhodan-anthrachinon, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{15}H_8O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der wäßr. Lösungen von 4-Amino-1-diazo-anthrachinon und Kaliumrhodanid auf 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69). — Braunrotes Pulver. Die Lösung in Alkohol ist rot und wird auf Zusatz von Alkali blau. — Beim Erhitzen mit Schwefel, Schwefelnatrium und 10%igem wäßrigem Ammoniak im Wasserbade entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4383).

[Formel: N, S, C, CO, NH_2]

4-p-Toluidino-1-sulfhydryl-anthrachinon, [4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 183) und Natriumhydrosulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). — Dunkelblaue Nadeln (aus Pyridin). Die Lösung in Pyridin ist violett, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs schmutzigbraun, dann violett.

5-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

5-Amino-1-oxy-anthrachinon, 5-Amino-erythrooxyanthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Kombinationsproduktes aus diazotiertem 1.5-Diamino-anthrachinon und Ammoniak mit Schwefelsäure (66° Bé) und Borsäure auf 150° (WACKER, *B.* **35**, 3925). Aus dem Natriumsalz der 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 160—170° (Höchster Farbw., D. R. P. 148875; *C.* **1904** I, 556). — Braunrote Prismen (aus Benzol). F: 210° (H. F., D. R. P. 148875), 215° bis 216° (W.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol (W.; H. F., D. R. P. 148875). Löslich in Natronlauge und in Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (W.). — Beim Verschmelzen mit Alkali wird Ammoniak unter Blaufärbung abgespalten (W.). Durch Einw. von Brom entstehen Bromderivate, die mit aromatischen Aminen Farbstoffe liefern (H. F.,

[Formel: OH, CO, CO, NH_2]

D. R. P. 149780; *C.* **1904** I, 909). Läßt sich in das Oxyanthrachinonchinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) überführen (H. F., D. R. P. 149781; *C.* **1904** I, 1045). Liefert beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat ein Monoacetylderivat, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat (H. F., D. R. P. 148875). — $NaC_{14}H_8O_3N$. Purpurrote Blättchen. Wird durch Wasser dissoziiert (W.). — Calciumsalz. Roter, fast unlöslicher Niederschlag (H. F., D. R. P. 148875).

5-Amino-1-phenoxy-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Rötliche Nadeln (aus Solventnaphtha). Löst sich in organischen Mitteln mit gelber Farbe, in rauchender Schwefelsäure von 80% SO_3-Gehalt reinblau (B. & Co., D. R. P. 158531). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° entsteht eine Sulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 164129; *C.* **1905** II, 1476).

5-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Aus Anthrarufindiphenyläther (Bd. VIII, S. 454) durch Erhitzen mit einer Lösung von Dimethylamin in Pyridin auf 110—115° (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 147—149° (B. & Co., D. R. P. 165728). Löst sich in konz. Salzsäure gelb, in Schwefelsäure orangegelb (B. & Co., D. R. P. 158531).

5-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon $C_{26}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-1-anilino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 188—190°. Löst sich in organischen Mitteln rot, in rauchender Schwefelsäure von 80% SO_3-Gehalt blau.

Derivate des 6-Amino-1-oxy-anthrachinons.

[4 - Methoxy - anthrachinonyl - (1)] - [5 - methoxy - anthrachinonyl - (2)] - amin $C_{30}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) mit 6-Chlor-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). — Bordeauxfarbenes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

1.5 Bis - [5 - oxy - anthrachinonyl - (2) - amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_8N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit 6-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340), Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun, die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist zwiebelrot.

Derivat des 7-Amino-1-oxy-anthrachinons.

[Anthrachinonyl-(1)]-[8-methoxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{29}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon (S. 177) mit 7-Chlor-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340), Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; *C.* **1909** II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

8-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate

8 - Amino-1-oxy - anthrachinon, 8 - Amino - erythrooxyanthrachinon, Chrysazinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen einer bei 0° mit Ammoniak gesättigten Paste von Chrysazin (Bd. VIII, S. 458) im geschlossenen Rohr auf 145° (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2936). Durch Erhitzen des Kombinationsproduktes aus diazo-

tiertem 1.8-Diamino-anthrachinon und Ammoniak mit Schwefelsäure auf 140—150° (WACKER, *B.* **35**, 3927). Aus 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit Hydraten alkal. Erden unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 148875; *C.* **1904** I, 556). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 214—215° (W.), 230° (H. F., D. R. P. 148875). Löslich in Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe (W.). Löslich in Natronlauge mit blutroter Farbe (W.). Löslich in Barytwasser (SCH.). — Wird in siedender alkoholischer Lösung von salpetriger Säure (entwickelt aus Natriumnitrit mit verd. Schwefelsäure) in Erythrooxyanthrachinon übergeführt (SCH.). Durch Einw. von Brom entstehen Bromderivate, die mit aromatischen Aminen Farbstoffe liefern (H. F., D. R. P. 149780; *C.* **1904** I, 909).

8-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chrysazindiphenyläther (Bd. VIII, S. 459) mit einer Lösung von Dimethylamin in Pyridin bei 115° (BAYER & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). — F: 127—128°.

8-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon $C_{26}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chrysazindiphenyläther und Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516). — Nadeln. F: 173—174°.

2.4.5.7-Tetranitro-8-amino-1-oxy-anthrachinon[1]), **Chrysammidsäure** $C_{14}H_5O_{11}N_5 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Chrysamminsäure (Bd. VIII, S. 461) mit Ammoniak (SCHUNCK, *A.* **65**, 236; vgl. MULDER, *J. pr.* [1] **48**, 5; *J.* **1847/48**, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 310). — Dunkel olivgrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe (SCH.). Wird von verd. Säuren nicht angegriffen, gibt aber beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Ammoniak und Chrysamminsäure (SCH.). Die Salze gleichen sehr denen der Chrysamminsäure; sie detonieren heftig beim Erhitzen (SCH.). — Kaliumsalz. Nadeln mit grünem Metallglanz (SCH.). — Bariumsalz. Dunkelrotes Krystallpulver (SCH.).

Diaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.

2.4-Diamino-1-oxy-anthrachinon, 2.4-Diamino-erythrooxyanthrachinon $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) durch Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *C.* **1907** II, 765). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb.

[Anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-4-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [Anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 267) mit Schwefelnatrium (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288).

2.4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit 2 Mol.-Gew. 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Gegenwart von Soda und Kupferchlorid in geschmolzenem Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und scheidet beim Eingießen in Wasser rotviolette Flocken ab.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1-oxy-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-4-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin (s. o.) durch Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Alkaliacetat und Kupferstaub in Naphthalin auf 215° (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). — Schwarze Prismen. — Färbt Baumwolle in der Küpe violett.

[1]) Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 183332; *Frdl.* **8**, 271; ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1088, und die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von LÉGER, *C. r.* **153** [1911], 114; *Bl.* [4] **9** [1911], 908.

2.4 - Bis - [4 - oxy - anthrachinonyl - (1) - amino] - 1 - oxy - anthrachinon $C_{42}H_{22}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Soda und Kupferchlorid auf 215° (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). — Krystalle. In konz. Schwefelsäure grünblau löslich. — Färbt Baumwolle in der Küpe blauschwarz.

2.4- oder 3.4-Dianilino-1-oxy-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Anilin und Purpurin (Bd. VIII, S. 509) [oder 2-Brom-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) oder 2-Anilino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 288)] durch Erhitzen mit Borsäure auf 130° (Bayer & Co., D. R. P. 86150, 86539; *Frdl.* 4, 308, 312; D. R. P. 114199; *C.* **1900** II, 884). — Krystalle (aus Anilin). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird beim Stehen violett; auf Zusatz von Borsäure erfolgt kein Farbenumschlag (B. & Co., D. R. P. 86150). — Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 325.

2.4 - oder 3.4 - Di - p - toluidino - 1 - oxy - anthrachinon $C_{28}H_{22}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit p-Toluidin und Borsäure auf 130° (Bayer & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 308). — Beginnt bei 235° zu erweichen.

4.8 - Bis - benzamino - 1 - oxy - anthrachinon $C_{28}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Bis-benzamino-anthrachinon (S. 207) mit rauchender Schwefelsäure von 5% SO_3-Gehalt (Bayer & Co., D. R. P. 213500; *C.* **1909** II, 1514). — Lösung in konz. Schwefelsäure rot, in rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt grün (B. & Co.). — Findet unter der Bezeichnung Algolrot R extra (vgl. *Schultz, Tab.* No. 819) Verwendung als Küpenfarbstoff.

5-Amino-8-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von 4-Amino-chrysazin mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 201905; *C.* **1908** II, 1308). — F: 212°. Lösung in Alkohol blau, nach Zusatz von Alkali rot. Lösung in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Borsäure blau.

5 - Amino - 8 - p - toluidino - 1 - methoxy - anthrachinon $C_{22}H_{18}O_3N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-chrysazin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 460) durch Erhitzen mit p-Toluidin und Zinnchlorür auf 60—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 201905; *C.* **1908** II, 1308). — Kupferglänzende Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 226°. Lösung in Alkohol blau, auch auf Zusatz von Alkali. Lösung in konz. Schwefelsäure blau.

5.8 - Di - p - toluidino-1 - oxy - anthrachinon $C_{28}H_{22}O_3N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. Bei Gegenwart von Borsäure wird durch Schwefelsäure der Anthrachinonkern sulfuriert (Bayer & Co., D. R. P. 170113; *C.* **1906** I, 1723).

4 - Nitro - 5.8 - di - p - toluidino - 1 - oxy - anthrachinon $C_{28}H_{21}O_5N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) mit p-Toluidin auf 160—170° (Bayer & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). — Nadeln (aus Methylalkohol + Ligroin). Löst sich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Schwefelsäure von 60% SO_3-Gehalt mit blauer, in Pyridin und Eisessig mit grüner Farbe.

2. ***Aminoderivate des 2-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 342). Vgl. auch No. 3, S. 277.

1-Amino-2-oxy-anthrachinon, *α*-Alizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) mit Ammoniak unter Druck (Decker, Laubé, *B.* **39**, 114). Beim Erhitzen von Alizarin (Bd. VIII, S. 439) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200°; die ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der gebildete Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Barytwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt und

schließlich aus Alkohol umkrystallisiert (LIEBERMANN, TROSCHKE, *A.* **183**, 206). Beim Erhitzen von 1-Amino-2-äthoxy-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 200° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1799). Das Triacetylderivat (1-Diacetylamino-2-acetoxy-anthrachinon, s. u.) entsteht bei der Oxydation von 1-Diacetylamino-2-acetoxy-anthracen (Bd. XIII, S. 723), gelöst in Eisessig, mit Chromsäure; man verseift mit alkoh. Kali (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1423; *A.* **342**, 84). — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1799). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe (LIE., T.). Sehr beständig (LIE., T.). Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien sowie in Barytwasser mit violettroter Farbe (LIE., T.). Liefert beim Behandeln in siedendem Alkohol mit salpetriger Säure 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) (LIE., T.). Geht beim Schmelzen mit Kali langsam in Alizarin über, dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° (LIE., T.). — $Ba(C_{14}H_8O_3N)_2$. Unkrystallinisch. Wird durch CO_2 zerlegt (LIE., T.).

1-Amino-2-äthoxy-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) mit Eisessig und Zinn bis zu eintretender Rotfärbung der Lösung (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1796). — Rote Blättchen. F: 182°. — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kali unverändert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° 1-Amino-2-oxy-anthrachinon.

1-Anilino-2-oxy-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man stellt aus 2-Acetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) durch Nitrierung und Verseifung 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; *C.* **1903 I**, 1382). — Löst sich in Pyridin violettrot, in Eisessig rot, in Natronlauge blau und in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das Oxazinderivat nebenstehender Formel (Syst. No. 4298).

HN O CO CO

1-[4-Nitro-anilino]-2-oxy-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) und 4-Nitro-anilin in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3874). — Dunkelbraunes Pulver (aus Pyridin). F: 342° (korr.). Schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin mit dunkelroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die auf Zusatz von Dichromat rot wird.

1-Acetamino-2-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 143). — Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig). Musivgoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar.

1-Diacetylamino-2-acetoxy-anthrachinon $C_{20}H_{15}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Diacetylamino-2-acetoxy-anthracen (Bd. XIII, S. 723) beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1423; *A.* **342**, 84). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 189° (L., *A.* **342**, 84).

1-[4-Amino-anilino]-2-oxy-anthrachinon, N-[2-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-anilino]-2-oxy-anthrachinon durch Natriumsulfid in siedender wäßriger Lösung (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3874). — Schwarzes Pulver (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol mit braunroter Farbe.

N.N'-Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{34}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-[4-Amino-anilino]-2-oxy-anthrachinon und 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* **41**, 3875). — Schwarzbraunes Pulver. Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin und Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

3-Nitro-1-anilino-2-oxy-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; *C.* **1903 I**, 1382). — Löst sich in Pyridin und Eisessig violettrot. Sehr wenig löslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer Natronlauge mit weinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge 3-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447). — Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure entsteht das Oxazinderivat nebenstehender Formel (Syst. No. 4298).

HN O CO CO NO_2

5-Amino-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der entsprechende Methyläther (5-Amino-2-methoxy-anthrachinon, s. u.) entsteht aus 5-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfidlösung; man verseift den Methyläther mit Schwefelsäure von 60° Bé (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). 5-Amino-2-oxy-anthrachinon ist auch erhältlich durch Reduktion von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) und darauffolgenden Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *C.* **1909** II, 2106). — Löst sich in verd. Kalilauge rotorange; das Kaliumsalz krystallisiert aus der konz. Lösung in Blättchen (H. F.). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf.

5-Amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol) (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070).

8-Amino-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Ziegelrote Schuppen (aus Essigsäure oder Alkohol). Die Alkalisalze sind in Wasser mit orangegelber Farbe löslich. — Das Hydrochlorid krystallisiert in gelblichen Nadeln (aus Salzsäure).

8-Amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) durch Kochen mit wäßr. Natriumsulfidlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Ziegelrote Nadeln. In heißer Essigsäure leicht löslich.

1.3-Diamino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-[3.5-Diamino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1920) mit Eisessig und Fällen mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Rotgelbe Nadeln. F: 225—230°. Leicht löslich in heißem Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. Liefert mit Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen mit Borsäure weinrot wird.

5.6.8-Trianilino-2-oxy-anthrachinon $C_{32}H_{23}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxyflavopurpurin (Bd. VIII, S. 548), Anilin und Borsäure bei 180° (BAYER & Co., D. R. P. 151511; *C.* **1904** I, 1507). — Metallglänzende Nadeln (aus Pyridin). Löslich in Anilin, Pyridin und Chloroform mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen rot.

3. ***Aminoderivat des 1-Oxy- oder des 2-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. Vgl. auch S. 268, 1. Artikel.

3-Amino-1-oxy-anthrachinon, 3-Amino-erythrooxyanthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, Formel I oder **4-Amino-2-oxy-anthrachinon** $C_{14}H_9O_3N$, Formel II, Purpuroxanthinamid. *B.* Beim Erhitzen von Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448) mit wäßr. Ammoniak auf 150°; man fällt das Produkt mit Salzsäure und reinigt den Niederschlag vom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure (LIEBERMANN, *A.* **183**, 217). — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

4. ***Aminoderivat des 2-Oxy-phenanthrenchinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7(:O)_2\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 346).

5-Amino-2-oxy-phenanthrenchinon[1] $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455** [1927], 281, und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

man 5-Nitro-2-oxy-phenanthrenchinon[1]) mit Zinn und Salzsäure reduziert, das erhaltene Zinndoppelsalz des Aminotrioxyphenanthrens mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung an der Luft eindampft; man zerlegt das Hydrochlorid durch Verreiben mit Kaliumdicarbonatlösung (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **38**, 3736). — Schwarzes Pulver. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Hydrochlorid. Dunkelbraune Schuppen.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-1-methyl-anthrachinons*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 348).

x-Amino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_{15}H_8(:O)_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des x-Nitro-2-methoxy-1-methyl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 348) mit alkal. Zinnchlorürlösung (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1632). — Hellrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 181°.

x-Acetamino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{18}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_{15}H_8(:O)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Amino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., G., W., *Soc.* **91**, 1632). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 204°.

2. ***Aminoderivat des 1-Oxy-2-methyl-anthrachinons*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 349).

4-Anilino-1-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der entsprechenden p-Toluidinoverbindung (s. den folgenden Artikel). — Violettbraun. Löslich in Alkohol mit rotvioletter, in Anilin mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131405; *C.* **1902** I, 1288). — Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 132817; *C.* **1902** II, 316.

OH; CO; CO; CH_3; $NH\cdot C_6H_5$

4-p-Toluidino-1-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt in konz. Schwefelsäure gelöstes 4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon (S. 223) mit festem Kaliumnitrit auf dem Wasserbade, gießt die Schmelze in Wasser und erhitzt das so erhaltene (nicht näher beschriebene) 4-Brom-1-oxy-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat zum Sieden (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 131405; *C.* **1902** I, 1288). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol mit reinvioletter, in Nitrobenzol mit violettblauer, in Anilin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 131405). Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 132817; *C.* **1902** II, 316.

3. ***Aminoderivate des 4- oder des 5-Oxy-2-methyl-anthrachinons*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$.

5-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-5-oxy-2-methyl-anthrachinon, „Aminochrysophansäure" $C_{15}H_{11}O_3N = HO\cdot C_{15}H_8(:O)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure (Bd. VIII, S. 470) mit starkem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200°; die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt (LIEBERMANN, *A.* **183**, 218; vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1203 Anm.). Entsteht auch, wenn man Chrysophansäure mit überschüssigem Ammoniak 36 Stunden stehen läßt (O. HESSE, *A.* **309**, 40). — Braune Blättchen (aus Alkohol). Kirschrotes Krystallpulver (aus Eisessig + Wasser). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (O. H.). — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure allmählich in Ammoniak und Chrysophansäure (L.).

5-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-5-oxy-2-methyl-anthrachinon-monoimid $C_{15}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_{15}H_8(:O)(:NH)\cdot NH_2$. Zur Formulierung vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1203 Anm. — *B.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Salzsäure behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt (LIEBERMANN, *A.* **183**, 220). — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser (L.). — Wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren in Ammoniak und „Aminochrysophansäure" (s. o.) gespalten (L.; SCH., P.).

[1]) In Bd. VIII, S. 348 auf Grund der früheren Konstitutionsauffassung als 5-Nitro-4-oxyphenanthrenchinon aufgeführt.

i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Aminoderivat des 3'.4'-Dioxy-fuchsons $C_{19}H_{14}O_3 = O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4''-Dimethylamino-3'.4'-dioxy-fuchson-dimethylimoniumhydroxyd [1]) $C_{23}H_{26}O_3N_2 = (HO)(CH_3)_2N{:}C{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}C{:}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot C_6H_3(OH)_2$. Vgl. hierzu den Artikel Protoblau, Bd. XIII, S. 841.

2. Aminoderivate des 4'.4''-Dioxy-fuchsons $C_{19}H_{14}O_3 = O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (Bd. VIII, S. 361).

I. O, NH_2, HO·, C, ·OH

II. O, NH_2, HO·, C, ·OH

2 oder 2'-Amino-4'.4''-dioxy-fuchson [1]), **Aminoaurin, Isatinrot** $C_{19}H_{15}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Durch Einw. von Ferricyankalium auf 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol $C_6H_4{<}{C(C_6H_4\cdot OH)_2 \atop NH}{>}CO$ (Syst. No. 3240) in Gegenwart von Alkali bei Luftabschluß unter Kühlung (LIEBERMANN, DANAILA, *B.* **40**, 3594). — Orangefarbenes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Löslich in Alkali mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. Absorptionsspektrum: L., D.

5 oder 5'-Chlor-2 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson [1]), **Chloraminoaurin** $C_{19}H_{14}O_3NCl = O{:}C_6H_2Cl(NH_2){:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (s. o.) (L., D., *B.* **40**, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

3.5-oder 3'.5'-Dichlor-2 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson [1]), **Dichloraminoaurin** $C_{19}H_{13}O_3NCl_2 = O{:}C_6HCl_2(NH_2){:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6HCl_2(OH)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3534. — *B.* Aus 5.7-Dichlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., *B.* **40**, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin (L., D.).

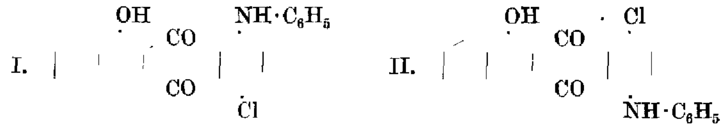
5 oder 5'-Brom-2 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson [1]), **Bromaminoaurin** $C_{19}H_{14}O_3NBr = O{:}C_6H_2Br(NH_2){:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Brom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., *B.* **40**, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

3.5-oder 3'.5'-Dibrom-2 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson [1]), **Dibromaminoaurin** $C_{19}H_{13}O_3NBr_2 = O{:}C_6HBr_2(NH_2){:}C(C_6H_4\cdot OH)_2$ oder $O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6HBr_2(OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., *B.* **40**, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Aminoderivate des 9-Oxy-naphthacenchinons $C_{18}H_{10}O_3$ (Bd. VIII, S. 367).

4-Chlor-1-anilino- oder 1-Chlor-4-anilino-9-oxy-naphthacenchinon [2]) $C_{24}H_{14}O_3NCl$, Formel I oder II. *B.* Man kocht 10 g 1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon



(Bd. VIII, S. 368) mit 100 g Anilin bis zum Eintreten der Blaufärbung (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 285). — Schwarze Krystalle (aus Xylol). Löslich in Eisessig, Nitrobenzol. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch rauchende Schwefelsäure dunkelgrün.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Fuchson" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Naphthacenchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

4-Chlor-1-p-toluidino- oder 1-Chlor-4-p-toluidino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{25}H_{16}O_3NCl = HO\cdot C_{10}H_5(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden Anilinoverbindung (S. 279) (H., N., W., *Soc.* **95**, 285). — Bräunlichschwarze Nadeln (aus Xylol).

10-Amino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{18}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 10-Nitro-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) mit alkal. Zinnchlorürlösung (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2327). Aus 2-[4-Nitro-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 981) in heißem Eisessig durch Reduktion mit Zinkstaub (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 121). Aus 2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1920) beim Kochen mit der 20fachen Menge Nitrobenzol (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 417; Clayton Aniline Co., D. R. P. 183629; *C.* **1907** II, 367). — Schwarze, grünglänzende Nädelchen oder tiefrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb **300°** (O., W.). In Nitrobenzol, Anilin, Eisessig mit blauroter Farbe löslich; die Lösung in Eisessig fluoresciert gelbrot; ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe und gelbroter Fluorescenz (Cl. An. Co.). Etwas löslich in alkoholischer Kalilauge (BE., F., TH., W.), unlöslich in Soda (O., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 430. — Durch Eintragen von Natriumnitrit in die konz. schwefelsaure Lösung und Kochen der mit Wasser verd. Lösung erhält man 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (D., W.).

OH, CO, CO, NH_2

10(?)-Anilino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{24}H_{15}O_3N = (C_6H_5\cdot NH)(HO)C_{10}H_4(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 10(?)-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) beim Kochen mit der fünffachen Menge Anilin (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 419). — Tiefbraune metallglänzende Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol (BE., F., TH., W.). Löslich in alkoh. Kali mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 431.

O.N-Diacetylderivat $C_{28}H_{19}O_5N = [CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)](CH_3\cdot CO\cdot O)C_{10}H_4(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 10(?)-Anilino-9-oxy-naphthacenchinon (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 419). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig).

1.4-Dichlor-10-amino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{18}H_9O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 980) in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid, reduziert den entstandenen Azokörper in warmer Sodalösung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ und erhitzt die durch verd. Salzsäure gefällte Aminooxynaphthoyldichlorbenzoesäure mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (von 20% SO_3) auf 160° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 284). — Schwarze, grün glänzende Nadeln. In siedendem Alkohol mit fuchsinroter Farbe löslich. Löslich in alkoh. Kali mit blauer Farbe; wäßr. Kalilauge bildet ein blaues unlösliches Salz. Die purpurne Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert etwas.

OH, Cl, CO, CO, NH_2, Cl

8(?)-Nitro-10(?)-anilino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{24}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8(?).10(?)-Dinitro-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) beim Kochen mit Anilin (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 420). — Schwarze metallglänzende Krystalle (aus Anilin). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe, unlöslich in wäßr. Alkali (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 432.

$O_2N(?)OH$, CO, CO, $C_6H_5\cdot NH(?)$

2.3-Dichlor-1.4-dianilino-9-oxy-naphthacenchinon[1]) $C_{30}H_{18}O_3N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 1.2.3.4-Tetrachlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) 12 Stdn. mit Anilin in Gegenwart von etwas Borsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 288). — Dunkelgrünes Pulver (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Xylol.

OH, $NH\cdot C_6H_5$, CO, Cl, CO, Cl, $NH\cdot C_6H_5$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Naphthacenchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

2. Aminoderivat des Phenyl-[β.β-bis-(α-oxy-benzyl)-vinyl]-ketons $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$.

γ-Phenylimino-β-anilino-γ-phenyl-α.α-bis-[α-oxy-benzyl]-α-propylen $C_{35}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5):C[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$ ist desmotrop mit α.β-Bis-phenylimino-α-phenyl-γ.γ-bis-[α-oxy-benzyl]-propan $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$, Bd. XII, S. 228.

l) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_3$.

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-α-oxy-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-carbinol $C_{27}H_{26}O_3N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO—C \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2}{CO—CH}$. *B.* Durch Oxydation von 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4) (S. 230) mit Bleidioxyd in saurer Lösung (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2151). — $3C_{27}H_{25}O_2N_2Cl + 2ZnCl_2 + 2H_2O$. Dunkelblaues Krystallpulver (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Färbt grünlichblau.

m) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_3$.

4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-phthalan** $C_{31}H_{32}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}>O$ [1]). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Anisol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEHLING, *C. r.* **138**, 211; *Bl.* [3] **33**, 1158). — Weißes Krystallpulver. F: 176°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther (G., ST.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht die entsprechende Leukobase $C_{31}H_{32}O_2N_2$ (s. u.) (G., ST.). Verbindet sich mit 1 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu der Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]=N}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot O}$ (Syst. No. 4382). Analog entsteht mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]=N}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot N \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3773) (G., ST.). — Zinkchlorid-doppelsalz. Rote Krystalle (G., ST.).

4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan $C_{31}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ oder 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 1.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-phthalan $C_{31}H_{32}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}>O$ [2]). *B.* Durch Reduktion der salzsauren Lösung des entsprechenden Carbinols (s. o.) mit Zinkstaub (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1159). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 246° (unkorr.). Löslich in Säuren ohne Färbung.

4''-Dimethylamino-4'-äthoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. **5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-äthoxy-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-äthoxy-phenyl]-phthalan** $C_{32}H_{34}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}>O$ [2]). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] **19**, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Phenetol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEHLING, *C. r.* **138**, 213; *Bl.* [3] **33**, 1159). — Weiße Krystalle. F: 175° (G., ST.). — Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin wie die analoge Methoxy-Verbindung (s. o.) (G., ST.). — Zinkchloriddoppelsalz. Braunrote Krystalle. F: 199° (G., ST.).

---

[1]) Zur Mitberücksichtigung der Auffassung als Benzofuranderivat vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 350, 352.

[2]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 233—236; SEIDEL, *B.* **61**, 2267.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***Aminoderivate des 2.5-Dioxy-chinons*** $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 377).

3-Amino-2.5-dioxy-p-chinon-diimid $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XIII, S. 346.

NH
HO· ·OH
·NH₂
NH

6-Nitro-3-amino-2.5-dioxy-p-chinon $C_6H_4O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz (s. u.) scheidet sich beim Stehen einer Lösung von 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in Kaliumcarbonat an der Luft aus (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 500). — $K_2C_6H_2O_6N_2$. Schwarze, kupferglänzende Nadeln. Wird aus der Lösung in Wasser durch Alkohol, Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat gefällt. Wird durch Zinnchlorür in das 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol zurückverwandelt.

O
O_2N· ·OH
HO· ·NH_2
O

3.6-Diamino-2.5-dioxy-p-chinon $C_6H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in wäßr. Lösung durch Luft oder durch salpetrige Säure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1850). Das Diacetylderivat (s. u.) entsteht beim Stehen von 3.6-Bis-acetamino-1.2.4.5-tetraacetoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in wäßr. Natronlauge an der Luft (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1851). — Rotbraune Nadeln. Enthält Krystallwasser, das erst bei 150° entweicht. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Ammoniak und Tetraoxychinon (Bd. VIII, S. 534).

O
H_2N· ·OH
HO· ·NH_2
O

3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-p-chinon $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (CH_3·CO·NH)_2C_6(OH)_2(:O)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Bräunlichrote Nadeln. — Löst sich in Alkalilaugen unter Bildung von Salzen; wird von salzsaurem Zinnchlorür zu 3.6-Bis-acetamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) reduziert (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1851).

2. ***Aminoderivat eines Dioxy-chinons*** $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.***

Chlor-anilino-oxy-äthoxy-chinon $C_{14}H_{12}O_4NCl$, Formel I, II, III oder IV. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 242. — *B.* Man dampft eine mit überschüssigem Anilin versetzte alkoholische Lösung des Chlor-dioxy-äthoxy-chinons (F: 167° bis 168°) (Bd. VIII, S. 490) bis zur beginnenden Grünfärbung ein; die mit Wasser verdünnte Lösung säuert man mit Salzsäure an, filtriert und extrahiert den Niederschlag mit ganz verd. Ammoniak; die ammoniakalische Lösung fällt man durch verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 266). — Stahlblaue Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt gegen 180° unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit ultramarinblauer Farbe. Leicht löslich in verd. Alkalien und in Ammoniak.

I. O; Cl· ·OH; $C_6H_5·NH$· ·$O·C_2H_5$; O
II. O; HO· ·$O·C_2H_5$; Cl· ·$NH·C_6H_5$; O
III. O; HO· ·$O·C_2H_5$; $C_6H_5·NH$· ·Cl; O
IV. O; $C_6H_5·NH$· ·$O·C_2H_5$; HO· ·Cl; O

2. Aminoderivate des 2.3.4-Trioxy-acetophenons $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2·CO·CH_3$ (Bd. VIII, S. 393).

ω-Dimethylamino-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Dimethylamino-gallacetophenon, 4-Dimethylaminoacetyl-pyrogallol $C_{10}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2·CO·CH_2·N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Chlor-gallacetophenon (Bd. VIII, S. 394) und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin

in alkoh. Lösung (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 278; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 857). — Oxalat $2C_{10}H_{13}O_4N+C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 190° (D.); schmilzt bei 230—240° unter Verkohlung (Ch. F. v. H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (D.).

ω-Anilino-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Anilino-gallacetophenon, 4-Anilino-acetyl-pyrogallol $C_{14}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von ω-Chlor-gallacetophenon mit Anilin und 50—60%igem Alkohol zum Sieden (NENCKI, Ж. 25, 123; *B.* 26 Ref., 588; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 857). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132° (N.; Ch. F. v. H.).

ω-Methylanilino-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Methylanilino-gallacetophenon, 4-[Methylanilino-acetyl]-pyrogallol $C_{15}H_{15}O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-gallacetophenon und Methylanilin (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 281; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 857). — Gelbe Täfelchen. F: 168° (D.; Ch. F. v. H.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Chloroform (D.).

Dimethyl-phenyl-[2.3.4-trioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid $C_{16}H_{18}O_4NCl = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$. *B.* Aus 20 g ω-Chlor-gallacetophenon in 20 ccm absol. Alkohol und 12 g Dimethylanilin beim Erhitzen auf dem Wasserbad (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 282; *B.* 26 Ref., 812). — Prismatische Nadeln mit 1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). F: 123° (D.), 130° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 857). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform (D.).

ω-p-Phenetidino-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-p-Phenetidino-gallacetophenon, 4-[p-Phenetidino-acetyl]-pyrogallol $C_{16}H_{17}O_5N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g ω-Chlor-gallacetophenon in 20 ccm absol. Alkohol und 27 g p-Phenetidin auf dem Wasserbade (DZIERZGOWSKI, Ж. 25, 283; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 857). — Braungelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144° (D.; Ch. F. v. H.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser (D.).

b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$.

4-Chlor-2-anilino-5-oxy-3.6-diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydro-benzaldehyd-anil (?), 5-Chlor-3-anilino-6-oxy-2-phenyl-iminomethyl-p-chinon (?) $C_{19}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.4-Dichlor-5-oxy-3.6-diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydrobenzaldehyds (Bd. VIII, S. 401) beim Erhitzen mit 4 Tln. Eisessig und 2 Tln. Anilin im Wasserbad (ZINCKE, BROEG, *A.* 363, 232). — Orangerote Krystalle (aus Chloroform). F: 250°. Schwer löslich in Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Äther. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

CH:N·C$_6$H$_5$
C$_6$H$_5$·NH· :O
O: ·OH
Cl

c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$.

3.6.7-Trichlor-2-anilino-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_8O_4NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Tetrachlornaphthazarin (Bd. VIII, S. 414)[1]) mit Anilin (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 48). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 224°.

HO O
Cl· ·NH·C$_6$H$_5$
Cl· ·Cl
HO O

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Aminoderivate des 3.3'-Dioxy-diphenochinons $C_{12}H_8O_4$ =

$$OC\langle{C(OH):CH \atop CH{=\!=}CH}\rangle C:C\langle{CH:C(OH) \atop CH{=\!=}CH}\rangle CO.$$

5.5'-Dianilino-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Lignonblau $C_{26}H_{22}O_4N_2 = \left[OC\langle{C(O\cdot CH_3):CH \atop C(NH\cdot C_6H_5):CH}\rangle C=\right]_2$. Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* 42, 1852. — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Anilin mit Cörulignon (Bd. VIII, S. 537)

[1]) Naphthazarin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIMROTH, RUCK, *A.* 446 [1925], 123; D., ROOS, *A.* 456 [1927], 177 als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

in Eisessiglösung (LIEBERMANN, FLATAU, *B.* **30**, 239; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Cantharidenglänzende, krystallchloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform), die bei 110° chloroformfrei werden und den Metallglanz verlieren (L., F.). — Wird durch alkoholische schweflige Säure oder Zinkstaub und Eisessig in eine Leukoverbindung übergeführt, die mit Chromsäurelösung den Farbstoff regeneriert (A.-G. f. A.; LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **31**, 620).

5.5′-Bis-[3-chlor-anilino]-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Dichlorlignonblau $C_{26}H_{20}O_4N_2Cl_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Cörulignon (Bd. VIII, S. 537) in Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Etwas leichter löslich als die folgende Verbindung.

5.5′-Bis-[4-brom-anilino]-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Dibromlignonblau $C_{26}H_{20}O_4N_2Br_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH\cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Cörulignon und 4-Brom-anilin in Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Sehr schwer löslich.

5.5′-Di-p-toluidino-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Dimethyllignonblau $C_{28}H_{26}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 10 Tle. Cörulignon mit 120 Tln. Eisessig und gibt 8 Tle. p-Toluidin hinzu (L., F., *B.* **30**, 239; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Metallglänzende Nadeln (aus Chloroform). Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol (A.-G. f. A.). — Die alkoh. Lösung bleibt nach Zusatz eines Tropfens alkoh. Kalilauge blau (L., F.). Die grünblaue Lösung in methylalkoh. Salzsäure entfärbt sich allmählich unter Bildung von 2 oder 6-Chlor-5.5′-di-p-toluidino-4.4′-dioxy-3.3′-dimethoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 843) (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 620; vgl. L., F.).

5.5′-Bis-[3-nitro-4-methyl-anilino]-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Dinitrodimethyllignonblau $C_{28}H_{24}O_8N_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2[NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Cörulignon und 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) in Eisessig (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* **31**, 621; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Sehr wenig löslich.

5.5′-Dipseudocumidino-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Hexamethyllignonblau $C_{32}H_{34}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Cörulignon und Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) in Eisessig beim Erwärmen (LIEBERMANN, FLATAU, *B.* **30**, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Rotmetallglänzende Nadeln. — Gibt beim Kochen mit alkoholischer schwefliger Säure 5.5′-Dipseudocumidino-4.4′-dioxy-3.3′-dimethoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 843) (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 620).

5.5′-Di-o-anisidino-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), Dimethoxylignonblau $C_{28}H_{26}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und 1 Mol.-Gew. Cörulignon beim Erwärmen mit Eisessig (L., F., *B.* **30**, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059). — Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

2. Aminoderivat des 2.3.4-Trioxy-benzophenons $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 417).

2′-p-Toluolsulfamino-2.3.4-trimethoxy-benzophenon $C_{23}H_{23}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Pyrogalloltrimethyläther (Bd. VI, S. 1081) mit N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (Syst. No. 1902) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4337). — Farblose Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in warmem Alkohol, warmem Benzol und warmem Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, Versetzen der verdünnten Lösung mit Natriumnitrit und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung zum Sieden erhält man 3.4-Dimethoxy-xanthon (Syst. No. 2535).

e) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_4$.

5.8-Diamino-1.4.10-trioxy-anthron-(9) bezw. 5.8-Diamino-1.4.9.10-tetraoxy-anthracen $C_{14}H_{12}O_4N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Erwärmen von 10 Tln. Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) mit 30 Tln. alkoh. Ammoniak unter Druck auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die zerrieben ein rotes Pulver geben. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 284°. In Wasser fast unlöslich. Sehr wenig löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte rotgelb und zeigt grüne

Fluorescenz, in der Hitze wird sie blaustichig rot; Borsäurezusatz ändert die Fluorescenz nach gelb und bewirkt in der Hitze Blaufärbung. Wird durch verd. Natronlauge unter Oxydation zu 5.8-Diamino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 289) mit blauer Farbe gelöst. — Bei der Kondensation mit p-Toluidin in Pyridinlösung entsteht 5.8-Di-p-toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 289).

f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate des 1.2-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 439). Vgl. auch No. 7, S. 292.

3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Amino-alizarin, „β-Amino-alizarin" $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) in verd. Ammoniak (Schunck, Roemer, *B.* **12**, 588). Aus 3-Nitro-alizarin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure allein (Orth, D. R. P. 62703; *Frdl.* **3**, 247) oder mit konz. Schwefelsäure und Glykose, Rohrzucker, Erythrit oder Mannit (Brunner, Chuard, *B.* **18**, 445). — Tiefrote, metallglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (Sch., R.). Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in roten Nadeln (Sch., R.). Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure, löslich in Kalilauge mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit braunroter Farbe (Sch., R.). Die Lösung in Kalilauge zeigt keine Absorptionsbänder (Sch., R.). — Durch Einw. von Brom und Wasser auf 3-Amino-alizarin entsteht 4-Brom-anthragallol (Bd. VIII, S. 509) (Bayer & Co., D. R. P. 126015; *C.* **1901** II, 1242. Läßt man eine Lösung von Brom in Eisessig zu einer Lösung von 3-Amino-alizarin in konz. Schwefelsäure bei 150° einfließen, so entsteht 4-Brom-3-amino-alizarin (S. 286) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 126603; *C.* **1902** I, 83). Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (Collin, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **66** [1896], *Résumé des séances et procès-verbaux*, S. 117; Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1901], S. 276) oder Arsensäure (Knueppel, *B.* **29**, 708; Kn., D. R. P. 87334; *Frdl.* **4**, 1134) entsteht Alizarinblau (Syst. No. 3241) (Formel I). 3-Amino-alizarin kondensiert sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren zu einem blauen Farbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 68649; *Frdl.* **3**, 249). Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Acetaldehyd und Äthylalkohol

I. II. III.

in Gegenwart von Schwefelsäure oder entwässerter Oxalsäure entsteht Methylalizarinblau (Syst. No. 3241) (Formel II) (Orth). Aus 3-Amino-alizarin und Acrolein (Bd. I, S. 725) bildet sich Alizarinblau (Orth; vgl. Auerbach, *Ch. Z.* **3**, 525). 3-Amino-alizarin gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° die Verbindung der Formel III (Syst. No. 4300) (Roem., *B.* **18**, 1666).

Monobenzoylderivat $C_{21}H_{13}O_5N = C_{14}H_8O_4N(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus der Dibenzoylverbindung des 3-Amino-alizarins (s. u.) durch kurze Einw. von konz. Schwefelsäure (Schultz, Erber, *J. pr.* [2] **74**, 283). — Dunkelgelbe Nadeln. *F:* 275°. Löslich in Alkohol mit bräunlichvioletter Farbe; schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas leichter in Toluol, am besten in Nitrobenzol. Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht zersetzt, durch konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst. Siedende Sodalösung färbt, ohne zu lösen, schmutzigblau, Natronlauge färbt in der Kälte blau.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{17}O_6N = C_{14}H_7O_4N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin (s. o.) mit Benzoylchlorid in Nitrobenzollösung unter Rückfluß (Schultz, Erber, *B.* **35**, 908; *J. pr.* [2] **74**, 282). — Gelbe Blättchen. F: 252°. Wird beim Reiben stark elektrisch; löslich in Chloroform und Toluol. Verändert sich mit siedender Sodalösung nicht; wird mit Natronlauge, ohne sich zu lösen, dunkelviolett, dann mit Salzsäure wieder gelb.

3-Formamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Formamino-alizarin $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei 7—8-stdg. Kochen von 3-Amino-alizarin mit 70%iger Ameisensäure (Prud'homme, Rabaut, *Bl.* [3] **9**, 132). — Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge mit dunkelblauvioletter Farbe. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° tritt Spaltung in 3-Amino-alizarin und Kohlenoxyd ein.

3 - Acetamino - 2 - oxy - 1 - acetoxy - anthrachinon $C_{18}H_{13}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Essigsäureanhydrid auf 180° und Kochen der entstandenen Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4300) mit 50%iger Essigsäure (ROEMER, *B.* **18**, 1668). — Rotbraune Krystalle. Schmilzt bei 268—271° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Löslich in Kalilauge mit blauer Farbe; unlöslich in Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief goldgelber Farbe; die Lösung zeigt erst bei starker Verdünnung zwei Absorptionsbänder. — Beim Kochen mit Salzsäure resultiert 3-Amino-alizarin. Gibt mit alkoh. Bleilösung einen violetten Niederschlag. Färbt Tonerdebeizen burgunderrot.

4-Brom-3-amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Brom-3-amino-alizarin $C_{14}H_8O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_2 \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Lösung von 3-Amino-alizarin (S. 285) in konz. Schwefelsäure bei 150° mit einer Lösung von Brom in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 126603; *C.* **1902** I, 83). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 287°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung in heißer Sodalösung oder in heißer Natronlauge ist gelbbraun. Letztere wird beim Stehen an der Luft fuchsinrot. Die Lösung in Schwefelsäure + Borsäure ist gelbbraun mit olivbrauner Fluorescenz. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen Verbindungen, deren Sulfonsäuren blauschwarze, blaue bis grüne Farbstoffe bilden.

4 - Amino - 1.2 - dioxy - anthrachinon, 4 - Amino - alizarin, „α-Amino-alizarin" $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) beim Behandeln einer alkal. Lösung mit Natriumamalgam (W. H. PERKIN, *Soc.* **30**, 580; *J.* **1877**, 586) oder bei der Einw. von Schwefelammonium (BRASCH, *B.* **24**, 1613). Aus 4-Amino-alizarin-2-methyläther (S. 287) durch Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 150322; *C.* **1904** I, 1043). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol); dunkelbraune Schuppen mit gelblich-grünem Metallglanz (aus Eisessig). Löst sich in Alkohol und in Alkalien mit karmoisinroter Farbe; die alkoh. Lösung zeigt in der Nähe von D und E zwei Absorptionsbanden (W. H. P.). — Überführung in eine Sulfonsäure: H. F., D. R. P. 82938; *Frdl.* **4**, 329. Beim Erhitzen mit Äthylbromid und Äthylalkohol auf 150° entsteht 4-Äthylamino-1.2-dioxy-anthrachinon (S. 287) (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 241). 4-Amino-alizarin liefert mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Pikrinsäure, Nitrobenzol oder 4-Nitro-alizarin das Alizarinchinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3241), dessen Disulfitverbindung als Alizaringrün S (Syst. No. 3241) in den Handel kommt (H. F., D. R. P. 67470; *Frdl.* **3**, 252). Beim Erwärmen eines Gemisches von 4-Amino-alizarin und geschmolzenem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 205° (s. u.); beim Kochen von 4-Amino-alizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 245° (s. u.) (SCHULTZ, ERBER, *B.* **35**, 906; *J. pr.* [2] **74**, 276). Bei der Kondensation von 4-Amino-alizarin mit o-Amino-phenolen entstehen Oxazinderivate (Hö. Fa., D. R. P. 156477; *C.* **1905** I, 481). 4-Amino-alizarin findet unter dem Namen Alizaringranat als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 797).

Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 245° $C_{18}H_{13}O_6N = C_{14}H_7O_4N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-alizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (SCHULTZ, ERBER, *B.* **35**, 906; *J. pr.* [2] **74**, 277). Aus dem isomeren Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 205° (s. u.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCH., E.). — Rotbraune Blättchen. F: 245°. Löslich in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol, schwerer in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure in 4-Amino-alizarin übergeführt; die Verseifung durch Sodalösung erfolgt erst beim Kochen, durch Natronlauge schon in der Kälte. Liefert beim Kochen mit Alkohol das isomere Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 205°.

Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 205° $C_{18}H_{13}O_6N = C_{14}H_7O_4N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 4-Amino-alizarin auf dem Wasserbade bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (SCHULTZ, ERBER, *B.* **35**, 907; *J. pr.* [2] **74**, 278). Durch Kochen des isomeren Diacetylderivats vom Schmelzpunkt 245° (s. o.) mit Alkohol (SCH., E.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Krystallisiert unverändert aus Alkohol. In den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich als die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 245°. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 245°.

Monobenzoylderivat $C_{21}H_{13}O_5N = C_{14}H_8O_4N(CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Man gibt zu einer kochenden Lösung von 4-Amino-alizarin in Nitrobenzol langsam etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung und fügt nach dem Erkalten Alkohol und Äther zur Lösung (SCHULTZ, ERBER, *B.* **35**, 907; *J. pr.* [2] **74**, 279). — Rotbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 310°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sonst sehr wenig löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Kochende Sodalösung und kochende Salzsäure sind ohne Einwirkung. Kochende Natronlauge verseift.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{17}O_6N = C_{14}H_7O_4N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Wird bei der Darstellung des Monobenzoylderivats (s. o.) aus den alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen erhalten (SCH., E., *B.* **35**, 908; *J. pr.* [2] **74**, 280). — Hellbraune Nadeln. F: 255°. Löslich in Chloroform, Toluol und Nitrobenzol. Verhält sich analog dem Monobenzoylderivat.

4-Amino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Amino-alizarin-2-methyläther $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 448) durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 150322; *C.* **1904** I, 1043). — Rotbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in verd. Alkalien mit blaustichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot mit schwacher brauner Fluorescenz und wird auf Zusatz von Borsäure blaurot mit starker gelber Fluorescenz. — Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung entsteht 4-Amino-alizarin.

4-Methylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Methylamino-alizarin $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon mit Methyljodid und Methylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 241). — Färbt Tonerdebeizen blaustichig bordeaux an.

4-Dimethylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Dimethylamino-alizarin $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 20 kg 4-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) mit 200 kg 20%iger wäßriger Dimethylaminlösung 8—10 Stdn. auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1375). — Violettbraune Krystalle (aus Anilin). Löslich in Pyridin mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist blaurot, die in konz. Schwefelsäure bräunlich orange, auf Zusatz von Borsäure blaurot, die in konz. Salzsäure gelb.

4-Äthylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Äthylamino-alizarin $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon mit Äthylbromid oder -jodid und Alkohol im Autoklaven auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 241). — Löst sich im Alkali mit blauer, in Mineralsäuren mit gelber Farbe. Färbt Tonerdebeizen blaustichig bordeaux an.

4-Anilino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Anilino-alizarin-2-methyläther $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 446) und Anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 158257; *C.* **1905** I, 785). — Die Lösung in Alkohol ist violettstichig rot und wird auf Zusatz von Natronlauge rotviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird beim Erwärmen mit Borsäure fuchsinrot.

4-p-Toluidino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-p-Toluidino-alizarin-2-methyläther $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-alizarin 2-methyläther (Bd. VIII, S. 446) durch Erhitzen mit p-Toluidin (H. F., D. R. P. 158257; *C.* **1905** I, 785). — Violette Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist rotviolett und wird durch Zusatz von Natronlauge blauer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot.

2. ***Aminoderivate des 1.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 448). Vgl. auch No. 7, S. 292.

2-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon, 2-Amino-purpuroxanthin, Anthragallolamid $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von Anthragallol (Bd. VIII, S. 505) mit viel überschüssigem Ammoniak (v. GEORGIEVICS, *M.* **6**, 755). Man läßt fein gepulvertes, bei 150° getrocknetes Anthragallol mehrere Tage über konz. Ammoniak stehen und erhitzt das entstandene schwarzgrüne Ammoniumsalz im Trockenschrank auf 130°, bis kein Ammoniak mehr entweicht (BÖCK, *M.* **26**, 575). — Schwarze, grünglänzende Nadeln oder rotbraunes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (v. G.); ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin (Bö.). Löslich in Alkalien mit blauer Farbe (v. G.; Bö.). Schwer löslich in verd. Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe (Bö.). — Wird durch konz. Salzsäure bei 300° zu Anthragallol verseift (Bö.). Gibt mit Amylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol ein Diazoanhydrid $C_{14}H_6O_4N_2$ (Syst. No. 2200) (Bö.). Nitrierung: BAMBERGER, Bö., *M.* **22**, 732. — $BaC_{14}H_7O_4N$. Tief dunkelblauer, fast schwarzer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (Bö.). — Hydrochlorid. Nadeln (Bö.).

OH
CO · NH₂
CO · OH

2 - Benzalamino - 1.3 - dioxy - anthrachinon, 2 - Benzalamino - purpuroxanthin $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-purpuroxanthin und Benzaldehyd (BÖCK, *M.* **26**, 590). — Braune Prismen (aus Benzaldehyd). F: 257—258°. Löslich in Säuren mit roter Farbe, die beim Erwärmen infolge Spaltung durch Rotviolett in Blau übergeht. Auch Alkalien, heißes Pyridin und kochendes Essigsäureanhydrid wirken spaltend.

4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon, 4-Amino-purpuroxanthin, Purpurinamid $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin (Bd. VIII, S. 509) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (LIEBERMANN, *A.* **183**, 211; vgl. STENHOUSE, *A.* **130**, 337). Durch Erhitzen von Purpurin-carbonsäure-(3) (Pseudopurpurin, Bd. X, S. 1044) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° (L.). — Braune, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Äther und in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol (ST.). Schwer löslich in kalten verdünnten Säuren; löst sich unzersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt (ST.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende alkoholische Lösung von 4-Amino-purpuroxanthin entsteht Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448) (L., O. FISCHER, *B.* **8**, 974; L.). Beim Erhitzen mit 3-Brom-1.2.4-trioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 512) in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferbronze und Naphthalin auf 215° entsteht [2.4-Dioxy-anthrachinonyl-(1)]-[1.3.4-trioxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 295) (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288).

OH, CO, CO, OH, NH_2

4 - Anilino - 1.3 - dioxy - anthrachinon, 4 - Anilino - purpuroxanthin $C_{20}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man stellt aus 1.3-Diacetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 449) durch Nitrierung und Verseifung 4-Nitro-1.3-dioxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; *C.* **1903** I, 1382). Man erhitzt 50 Tle. Purpurin mit 300 Tln. Anilin und 2 Tln. Borsäure zum Sieden, bis die Schmelze violett geworden ist (B. & Co., D. R. P. 145239; *C.* **1903** II, 1100). — Bronzeglänzende Prismen (aus wasserhaltigem Pyridin oder verd. Alkohol). Löst sich in Pyridin violett, in Eisessig rotviolett, in konz. Schwefelsäure bräunlich gelb, in Natronlauge grünstichig blau (B. & Co., D. R. P. 141575). — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Eisenchlorür entsteht das Oxazinderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (B. & Co., D. R. P. 141575).

OH, CO, CO, HN, O

4 - p - Toluidino - 1.3 - dioxy - anthrachinon, 4 - p - Toluidino - purpuroxanthin $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus 1.3-Diacetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 449) durch Nitrierung und Verseifung 4-Nitro-1.3-dioxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 141575; *C.* **1903** I, 1382). — Löst sich in Pyridin blau, in Eisessig violett, in konz. Schwefelsäure bräunlich gelb, in Natronlauge grünstichig blau. — Beim Erhitzen mit wäßr. Chromsäurelösung in Eisessig entsteht ein Oxazinderivat (Syst. No. 4300).

2-Brom-4-p-toluidino-1.3-dioxy-anthrachinon, 2-Brom-4-p-toluidino-purpuroxanthin $C_{21}H_{14}O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 449) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 153517; *C.* **1904** II, 752). — Löst sich in Eisessig und Pyridin violett, in konz. Schwefelsäure gelb, in Natronlauge blau. — Beim Erhitzen mit hochsiedendem Petroleum auf 200° oder mit Natriumacetat auf 190° entsteht das Oxazinderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300).

OH, CO, CO, HN, O, CH_3

3. ***Aminoderivate des 1.4-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 450). Vgl. auch No. 7, S. 292.

2-Diäthylamino-1.4(?)-dioxy-anthrachinon, 2-Diäthylamino-chinizarin (?) $C_{18}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Diäthylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4?) (Syst. No. 1928) beim Verschmelzen mit der 5-fachen Menge Ätzkali bei 200° (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 211). — Schwarzviolette Nadeln (aus siedendem Toluol) oder rote, 1 Mol. H_2O enthaltende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe. Färbt metallische Beizen nicht an.

OH, CO, $N(C_2H_5)_2$, CO, OH(?)

2 - Anilino - 1.4 - dioxy - anthrachinon, 2 - Anilino - chinizarin $C_{20}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei ca. $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Purpurin

(Bd. VIII, S. 509) mit 50 Tln. Anilin und 50 Tln. salzsaurem Anilin auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 308). Aus 2-Brom-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 90—110° (B. & Co., D. R. P. 114199; *C.* **1900** II, 884). — Nadeln (aus Anilin). F: 255—256° (B. & Co., D. R. P. 86150). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Anilin mit bläulichroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird bei längerem Stehen unter Bildung einer Sulfonsäure fuchsinrot, auf Zusatz von Borsäure blaugrün (B. & Co., D. R. P. 86150). Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 325.

2-p-Toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-p-Toluidino-chinizarin $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim 1—1½-stdg. Erhitzen von Purpurin mit salzsaurem p-Toluidin und p-Toluidin auf 150° (B. & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 308). — F: 220°. Die Lösung in Anilin ist bläulichrot, die in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird durch Zusatz von Borsäure blaugrün.

5-Anilino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-Anilino-chinizarin $C_{20}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 116867; *C.* **1901** I, 153). — Die Lösung in Anilin ist blauviolett, in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blaustichig rot, in der Wärme violett.

[Formel: OH, CO, CO, $C_6H_5\cdot NH$, OH]

5-p-Toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-p-Toluidino-chinizarin $C_{21}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 1 Tl. 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) und 10 Tln. p-Toluidin auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 116867; *C.* **1901** I, 153). — Nadeln (aus Alkohol). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme mit roter Farbe. Die Lösung in Anilin ist blauviolett, in Pyridin rotviolett. Löst sich in alkoh. Natronlauge mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte blaustichig rot, in der Wärme rotviolett bis blau.

5-[asymm.-m-Xylidino]-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-[asymm.-m-Xylidino]-chinizarin $C_{22}H_{17}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) mit asymm. m-Xylidin (B. & Co., D. R. P. 116867; *C.* **1901** I, 153). — Die Lösung in Anilin ist violett, in Pyridin rotviolett, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blaustichig rot, in der Wärme violett bis blauviolett.

5-α-Naphthylamino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-α-Naphthylamino-chinizarin $C_{24}H_{15}O_4N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) und α-Naphthylamin (B. & Co., D. R. P. 116867; *C.* **1901** I, 153). — Die Lösung in Anilin ist rotviolett, in Pyridin violettstichig rot, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blaustichig-rot, in der Wärme blau.

5.8-Diamino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.8-Diamino-chinizarin $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) mit 3 Tln. 25%igem alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° und oxydiert die so erhaltene Leukoverbindung des 5.8-Diamino-chinizarins (S. 284) durch Lösen in Natronlauge oder durch Erhitzen in konzentriert-schwefelsaurer Lösung auf 200° (Höchster Farbw., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). — In indifferenten Lösungsmitteln nur schwer löslich mit blauer Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure mit roter, in verd. Alkalien mit blauer Farbe.

[Formel: H_2N, OH, CO, CO, H_2N, OH]

5.8-Di-p-toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.8-Di-p-toluidino-chinizarin $C_{28}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation der Leukoverbindung des 5.8-Diamino-chinizarins (S. 284) mit p-Toluidin in Pyridinlösung (H. F., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477).

4. ***Aminoderivate des 1.5-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 453). Vgl. auch No. 7, S. 292.

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrarufin $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon (S. 292) und anderen Produkten, wenn man eine Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO_3) zu 20 g gepulvertem 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793), welches in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendiert ist, fügt, das Produkt ½—1 Stde. bei 40—45° hält, die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° Bé gießt und das Gemisch so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis die Temperatur auf 100—110° gestiegen ist (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2936). Neben 4.8-Diamino-anthrachryson (S. 297)

[Formel: H_2N, OH, CO, CO, HO, NH_2]

durch Oxydation von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit Braunstein und Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 106034; *C.* **1900** I, 739). Entsteht neben x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon (S. 292) beim Erhitzen von 10 g 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) mit einem Gemisch aus 850 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser (R. E. SCH., G., *B.* **29**, 2936; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 81694; *Frdl.* **4**, 302). Man verreibt 2 g 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) mit 50 ccm Eisessig, gibt eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (R. E. SCH., G.). — Messingglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Aceton, löslich in siedendem Nitrobenzol mit violettblauer Farbe; fast unlöslich in verd. Alkalien, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch wenig Borsäure blau (R. E. SCH., G.). — Trägt man in eine Lösung von 4.8-Diamino-anthrarufin in konz. Schwefelsäure Braunstein ein, bis die Lösung blau geworden ist, und behandelt das hierbei entstandene — nicht näher beschriebene — Chinonimid nebenstehender Formel mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure, so erhält man nach zweckentsprechender Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das 4.8-Diamino-anthrachryson (S. 297) (B. & Co., D. R. P. 119756; *C.* **1901** I, 1027). Methylierung des 4.8-Diamino-anthrarufins: Höchster Farbw., D. R. P. 125576; *C.* **1901** II, 1187. Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfit in salzsäurehaltiger Lösung: B. & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 652.

[Strukturformel: HN, O, CO, CO, O, NH]

4.8-Diamino-1.5-dimethoxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrarufin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 454) durch Nitrieren und Reduzieren des Reaktionsproduktes (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) (H. F., D. R. P. 148792). Beim Erhitzen von 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) unter Zusatz von Zinnchlorür, Borsäure und Natriumacetat in Eisessig entsteht ein blauer Farbstoff (H. F., D. R. P. 191731; *C.* **1908** I, 570).

4.8-Bis-methylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-methylamino-anthrarufin $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.8-Dibrom-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) und 20%iger alkoholischer Methylaminlösung in Gegenwart von metallischem Kupfer bei 100° (H. F., D. R. P. 185546; *C.* **1907** II, 862). — Dunkelblaue Nadeln (aus Pyridin oder Chlorbenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure wird auf Zusatz von Wasser violett unter Abscheidung eines violetten Niederschlags.

4.8-Bis-dimethylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-dimethylamino-anthrarufin $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) und 30%iger wäßriger Dimethylaminlösung im Autoklaven bei 150° (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Dunkelvioletter Niederschlag. Die Lösung in Pyridin ist intensiv grünblau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure allmählich blaugrün. Ist in rauchender Salzsäure sehr leicht löslich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser in blau umschlägt. — Natriumsalz. Blaugrün. In Natronlauge schwer löslich.

4.8-Bis-äthylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-äthylamino-anthrarufin $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.8-Dibrom-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) und 20%iger alkoholischer Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupfer bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 185546; *C.* **1907** II, 862). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin oder Chlorbenzol). F: 292°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Wasser erst grün, dann unter Abscheidung eines violetten zuletzt blau werdenden Niederschlages schwach bläulich.

4.8-Di-p-toluidino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Di-p-toluidino-anthrarufin $C_{28}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) mit p-Toluidin auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314). — Violettblaue Krystalle mit Kupferglanz (aus Eisessig). F: 200—205°; löslich in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Borsäure blau (B. & Co., D. R. P. 89090). Einw. von Dimethylamin: B. & Co., D. R. P. 136778; *C.* **1902** II, 1375.

4.8-Bis-chloracetamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-chloracetamino-anthrarufin $C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4.8-Diamino-anthrarufin (S. 289) und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Cantharidengrüne Prismen. Die Lösung in Pyridin ist violettrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure bräunlich orange. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des 1-Sulfhydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) entsteht das 4.8-Bis-{S-[anthrachinonyl-(1)]-thioglykoloylamino}-anthrarufin (S. 291).

4.8-Bis-benzamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-benzamino-anthrarufin $C_{28}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.8-Diamino-anthrarufin mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932). — Metallglänzende Blättchen. Schwer löslich in organischen Solvenzien; löslich in Pyridin mit violetter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure schmutzigbraun; die Farbe geht bald in Blaugrün über. Findet als blauer Küpenfarbstoff (Algolblau 3 R; *Schultz, Tab.* No. 821) Verwendung.

4.8-Bis-{[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino}-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-{S-[anthrachinonyl-(1)]-thioglykoloylamino}-anthrarufin $C_{46}H_{26}O_{10}N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Sulfhydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) mit 4.8-Bis-chloracetamino-anthrarufin (S. 290) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286). — Löst sich violett in organischen Solvenzien, braun in konz. Schwefelsäure.

2.6-Dibrom-4.8-diamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-4.8-diamino-anthrarufin $C_{14}H_8O_4N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6HBr(OH)(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrarufins (Bd. VIII, S. 456) mit Natriumsulfid oder Zinnchlorür, beides in Gegenwart von Natronlauge, oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 102532; *C.* **1899** I, 1232). — Löslich mit blauer Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, auf Zusatz von Borsäure wird sie blau. Färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau, chromgebeizte Wolle grünblau an. — Natriumsalz. Blaue Krystalle.

2.4.6.8-Tetraamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetraamino-anthrarufin $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6.8-Tetranitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 457) durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *C.* **1907** II, 765). — Dunkelviolettes krystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. In Soda und Alkalien unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird beim Erhitzen rot und durch Zusatz von Borsäure blau.

[Formel: H_2N, OH, CO, NH_2, H_2N, CO, HO, NH_2]

5. ***Aminoderivate des 1.8-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 458). Vgl. auch No. 7, S. 292.

3-Amino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 3-Amino-chrysazin-dimethyläther $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,5 g Rhein-dimethyläther-amid (Bd. X, S. 1035) und einer Lösung von 1 ccm Brom und 3 g Ätzkali in 40 ccm Wasser (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1095). — Rubinrote, grün metallisch glänzende Prismen. Sintert bei 240° und schmilzt bei 243°.

[Formel: $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$, CO, CO, NH_2]

4-Amino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4-Amino-chrysazin-dimethyläther $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[4.5-dimethoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216).

[Formel: $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$, CO, CO, NH_2]

[Anthrachinonyl-(2)]-[4.5-dimethoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{30}H_{19}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-chrysazin-dimethyläther (s. o.) mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; *Frdl.* **9**, 763; *C.* **1910** I, 216). — Violettrote Paste. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

[Formel: $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$, CO, CO, NH, CO, CO]

4.5-Diamino-1.8-dioxy-anthrachinon, 4.5-Diamino-chrysazin $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4.5-Dinitro-chrysazins (Bd. VIII, S. 460) mit Schwefelnatrium oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 100138; *C.* **1899** I, 655). — Violette Flocken. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, nach Zusatz von Borsäure gelbrot; die Lösung in Alkalien ist grünblau (B. & Co.). Methylierung: Höchster Farbw., D. R. P. 125576; *C.* **1901** II, 1187.

[Formel: HO, OH, CO, CO, H_2N, NH_2]

4.5-Diamino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4.5-Diamino-chrysazin-dimethyläther $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus Chrysazindimethyläther (Bd. VIII, S. 459) durch Nitrieren und Reduzieren des Reaktionsproduktes (Höchster Farbwerke, D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). — Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. 2-Chloranthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht 4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-chrysazin-dimethyläther (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216).

4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-chrysazin-dimethyläther $C_{44}H_{26}O_8N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Diamino-1.8-dimethoxy-anthrachinon (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* **1910** I, 216). — Violettblaue Paste. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

2.4.5.7-Tetraamino-1.8-dioxy-anthrachinon, 2.4.5.7-Tetraamino-chrysazin, Hydrochrysammid $C_{14}H_{12}O_4N_4$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-chrysazin (Bd. VIII, S. 461) mit Kaliumsulfid und Kalilauge oder mit Zinnchlorür (SCHUNCK, *A.* **65**, 242). Die Reduktion läßt sich auch mit Zink und verd. Mineralsäuren oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam ausführen (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* **142**, 91). — *Darst.* Man löst 30 g des Kaliumsalzes des 2.4.5.7-Tetranitro-chrysazins in 1 l einer wäßr. Lösung (D: 1,05—1,06) von Natriumhydrosulfid und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Tetraaminochrysazin wäscht man nacheinander mit Wasser und Essigsäure, trocknet und entfernt Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff (LIEBERMANN, *A.* **183**, 182). — Blauschwarze, kupferrot glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe; die Lösung scheidet mit wenig Wasser das Sulfat aus; salpetrige Säure wandelt das Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absol. Alkohol löst und beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff und Chrysazin (Bd. VIII, S. 458) zerfällt (L.).

HO OH / $H_2N \cdot$ CO $\cdot NH_2$ / CO / H_2N NH_2

6. ***Aminoderivat des 2.7-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 466). Vgl. auch unten No. 7.

1-Amino-2.7-dioxy-anthrachinon, 1-Amino-isoanthraflavinsäure, Anthrapurpurinamid $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 516) mit wäßrigem Ammoniak auf 160—180° (W. H. PERKIN, *Soc.* **33**, 216; *J.* **1878**, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Gibt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von nitrosen Gasen in siedendem Alkohol in Isoanthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 466) übergeführt.

NH_2 / HO $\cdot$ CO $\cdot$ OH / CO

7. ***Aminoderivat eines x.x-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6O_2(OH)_2$.

x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_4N_2 = (H_2N)_2C_{14}H_4O_2(OH)_2$. *B.* Neben 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon beim Erhitzen von 10 g 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) mit einem Gemisch von 850 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2936). Neben 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon und anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure (SCH., G.). — Metallgrünglänzende, dunkle Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sehr leicht löslich in Aceton mit roter Farbe; leicht löslich in verd. Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich nach kurzem Erwärmen mit Borsäure violett.

2. Aminoderivate des 5.6-Dioxy-1-äthyl-phenanthrenchinons $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot C_2H_5$.

1^2-[Benzoylmethylamino]-5.6-dioxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 5.6-Dioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „N-Benzoyl-apomorphinchinon" $C_{24}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „Tribenzoylapomorphinchinon" (S. 293) mit alkoh. Natriumäthylatlösung

CO·CO $CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ / HO OH

bei 40° (PSCHORR, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1997). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). Färbt sich dunkel bei ca. 212°; F: 218° (korr.). — Liefert ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 2185).

1^2 - [Benzoylmethylamino] - 5.6 - dibenzoyloxy - 1 - äthyl - phenanthrenchinon, 5.6 - Dibenzoyloxy - 1 - [β - (benzoylmethylamino) - äthyl] - phenanthrenchinon, „Tribenzoylapomorphinchinon" $C_{38}H_{27}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von „Tribenzoylapomorphin" (Bd. XIII, S. 818) mit Chromsäure in Essigsäure bei 90° (P., S., *B.* **40**, 1989, 1996). — Gelbrote Stäbchen (aus Essigester). F: 178—179° (korr.). Löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkohol wird durch wenig alkoh. Natriumäthylatlösung karmoisinrot, durch Erwärmen oder längeres Stehen damit tiefblau unter Bildung von „N-Benzoyl-apomorphinchinon" (s. o.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 2185), mit o-Phenylendiamin in Eisessig ein Azin (Syst. No. 3773a).

g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_4$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-3.2'.2''-trioxy-fuchson [1]**, Anhydro-[4.4'-bis-dimethylamino - 2.2'.3''.4'' - tetraoxy - triphenylcarbinol]** $C_{23}H_{24}O_4N_2$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\C(OH):CH\end{smallmatrix}\!>\!C:C[C_6H_3(OH)\cdot N(CH_3)_2]_2$. Vgl. hierzu den Artikel Protorot, Bd. XIII, S. 845.

h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate des 2.9- oder 2.10-Dioxy-naphthacenchinons*** $C_{18}H_{10}O_4$ (Bd. VIII, S. 481).

10 - Amino - 2.9 - dioxy - oder 9-Amino-2.10-dioxy-naphthacenchinon [2]) $C_{18}H_{11}O_4N$, Formel I oder II. *B.* Aus 4 oder 5-Oxy-2-[4-amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1920) beim Erhitzen in Eisessig oder in Nitrobenzol (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 423). — Löslich in Schwefelsäure mit blauroter, in alkoh. Kali mit rötlichblauer Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 430.

I. (OH, CO, ·OH, CO, NH_2) II. (NH_2, CO, ·OH, CO, OH)

2. ***Aminoderivate des 9.10-Dioxy-naphthacenchinons*** [2]) $C_{18}H_{10}O_4$ (Bd. VIII, S. 482).

2.3 - Dichlor - 1.4 - dianilino - 9.10 - dioxy - naphthacenchinon [2]) $C_{30}H_{18}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrachlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 483) bei 12-stdg. Kochen mit Anilin in Gegenwart von etwas Borsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 288). — Dunkelgrüne krystallinische Masse. Unlöslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Xylol und Nitrobenzol.

(OH, CO, $NH \cdot C_6H_5$, ·Cl, ·Cl, CO, OH, $NH \cdot C_6H_5$)

x.x-Diamino-9.10-dioxy-naphthacenchinon [2]) $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_{18}H_6(:O)_2(OH)_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Zinnchlorür + Alkali auf x.x-Dinitro-9.10-dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 483) (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2329). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Nitrobenzol). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, sonst schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot, in Kali dunkelblau.

3. ***Aminoderivat eines 9.x - Dioxy - naphthacenchinons*** [2]) $C_{18}H_{10}O_4 = C_{18}H_8O_2(OH)_2$.

x - Amino - 9. x - dioxy - naphthacenchinon [2]) $C_{18}H_{11}O_4N = C_{18}H_7(:O)_2(OH)_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 5 g 9-Oxy-naphthacenchinon mit 40 ccm Salpetersäure (D: 1,47) eine Stunde

[1]) Bezifferung der vom Namen „Fuchson" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Naphthacenchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

auf dem Wasserbade, bringt die Masse in Wasser, wäscht die hierbei sich ausscheidende Dinitroverbindung aus, krystallisiert sie nach dem Trocknen aus Nitrobenzol um und behandelt sie mit alkal. Zinnchlorürlösung (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2327, 2328; vgl. BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, W., *Soc.* **91**, 413). — Violettschwarze Nadeln. — Liefert mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure 9.x.x-Trioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 531) (D., W.).

i) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$.

5.8-Dioxy-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-methan $C_{27}H_{26}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)[1]) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2152). — Violette Kryställchen (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Äther und Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit rubinroter, schwer in Alkalien mit blauer Farbe.

HO O; $\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$; HO O

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_5$.

Anilino-trioxy-o- bezw. p-chinon $C_{12}H_9O_5N$, Formel I bezw. II bezw. III. Vgl. den Artikel Tetraoxychinon-monoanil, Bd. XII, S. 230.

I. O; $C_6H_5\cdot NH\cdot$:O; HO· ·OH; OH II. O; OH· :O; $C_6H_5\cdot NH\cdot$ ·OH; OH III. O; $C_6H_5\cdot NH\cdot$ ·OH; HO· ·OH; O

b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_5$.

2-Anilino-cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetron-(3.4.5.6) $C_{12}H_7O_5N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)—CO}{CO——CO}{>}CO$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CO\cdot CO}{>}C\cdot OH$. Vgl. den Artikel Rhodizonsäure-monoanil, Bd. XII, S. 230.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_5$.

1. *Aminoderivat des 1.2.3-Trioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_5$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 505).

4-Amino-1.2.3-trioxy-anthrachinon, 4-Amino-anthragallol $C_{14}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-anthragallol (Bd. VIII, S. 509) durch Behandeln mit Schwefelammonium (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **18**, 293). — Braune Nadeln (aus Essigester). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol rot, in Alkalien tief blutrot. Zeigt drei Absorptionsstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau. Färbt auf Aluminiumbeize rotviolett, auf Eisenbeize grauviolett.

CO; CO; OH; ·OH; ·OH; NH_2

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben DIMROTH, RUCK, *A* **446**, 123; D., ROOS, *A.* **456**, 177 das Naphthazarin als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

2. ***Aminoderivat des 1.2.4 - Trioxy - anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 509).

[2.4 - Dioxy - anthrachinonyl-(1)]-[1.3.4-trioxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{15}O_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-1.2.4-trioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 512) mit 4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon (S. 288) in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferbronze und Naphthalin auf 215° (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* **1909** I, 1288). — Schwefelsäure löst mit gelber, Natronlauge mit roter Farbe.

3. ***Aminoderivate des 1.2.6 - Trioxy - anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 513).

3 - Amino - 1.2.6 - trioxy - anthrachinon, 3-Amino-flavopurpurin $C_{14}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt das Calcium- oder Bariumsalz des 3-Nitro-flavopurpurins (Bd. VIII, S. 515) mit alkal. Reduktionsmitteln (Natriumsulfid usw.) (Höchster Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* **2**, 122). — Braunrote Kryställchen; schmilzt oberhalb 300° (H. F.). Liefert mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure gelbe Salze, die bei längerem Waschen mit Wasser hydrolysiert werden (H. F.). — Einw. von Brom: BAYER & Co., D. R. P. 126015; *C.* **1901** II, 1242). Beim Erhitzen mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3241) (H. F.).

4 - Amino - 1.2.6 - trioxy-anthrachinon, 4-Amino-flavopurpurin $C_{14}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-flavopurpurin (Bd. VIII, S. 516), z. B. durch Kochen mit alkal. Zinnchlorürlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 70665; *Frdl.* **3**, 253). — Rotbraun. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit konz. Salzsäure ein bräunlichgelbes, schwer lösliches, durch Wasser leicht hydrolysierbares Salz. — Beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241).

4 - Methylamino - 1.2.6 - trioxy - anthrachinon, 4 - Methylamino - flavopurpurin $C_{15}H_{11}O_5N$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-flavopurpurin mit Methylhalogenid und Methylalkohol unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen weinrot an.

4 - Äthylamino - 1.2.6 - trioxy - anthrachinon, 4 - Äthylamino - flavopurpurin $C_{16}H_{13}O_5N$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-flavopurpurin mit Äthylbromid und Äthylalkohol unter Druck auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen blaustichig bordeauxfarben an.

4. ***Aminoderivate des 1.2.7 - Trioxy - anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 516).

3 - Amino - 1.2.7- trioxy-anthrachinon, 3-Amino-anthrapurpurin $C_{14}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt das Calcium- oder Bariumsalz des 3-Nitro-anthrapurpurins (Bd. VIII, S. 518) mit alkal. Reduktionsmitteln (Natriumsulfid usw.) (Höchster Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* **2**, 122). — Braunrote Kryställchen; schmilzt oberhalb 300°; liefert mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure gelbe Salze, die bei längerem Waschen mit Wasser hydrolysiert werden (H. F.). — Einw. von Brom: BAYER & Co., D. R. P. 126015; *C.* **1901** II, 1242). Beim Erhitzen mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241) (H. F.).

4-Amino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Amino-anthrapurpurin $C_{14}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 518) mit alkal. Zinnchlorürlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 70665; *Frdl.* **3**, 253). — Dunkelbraunrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit konz. Salzsäure ein bräunlichgelbes, schwer lösliches, durch Wasser leicht hydrolysierbares Salz. — Beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241).

HO· CO OH ·OH CO NH_2

HO· CO OH ·OH CO N

4-Methylamino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Methylamino-anthrapurpurin $C_{15}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-anthrapurpurin mit Methylhalogenid und Methylalkohol unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen weinrot an.

4-Äthylamino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Äthylamino-anthrapurpurin $C_{16}H_{13}O_5N = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-anthrapurpurin mit Äthylbromid und Äthylalkohol unter Druck auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* **3**, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung. — Färbt Tonerdebeizen blaustichig bordeauxfarben an.

2. Aminoderivate des 3.5.6-Trioxy-1-äthyl-phenanthrenchinons $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_3C_{14}H_4(:O)_2\cdot C_2H_5$.

1²-[Benzoylmethylamino]-3.5-dioxy-6-methoxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 3.5-Dioxy-6-methoxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „N-Benzoyl-morphothebainchinon" $C_{25}H_{21}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 1²-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthrenchinon (s. u.) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2006). — Hellbraune Prismen (aus Alkohol). Verändert sich bei 240°; schmilzt bei 267° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig ein Phenylhydrazon (Syst. No. 2185), mit o-Phenylendiamin in Eisessig ein Azin (Syst. No. 3773a).

CO·CO $CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$

$CH_3\cdot O$ OH OH

1²-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „Tribenzoylmorphothebainchinon" $C_{39}H_{29}O_8N = (CH_3\cdot O)(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_4(:O)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 1²-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthren (Bd. XIII, S. 837) mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2005). — Wurde nicht rein erhalten, aber durch sein Phenylhydrazon (Syst. No. 2185) und durch das mit o-Phenylendiamin entstehende Azin (Syst. No. 3773a) charakterisiert.

3. Aminoderivate des Bis-[4.5-dioxy-2-äthyl-benzal]-acetons $C_{21}H_{22}O_5 = [C_2H_5\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH:CH]_2CO$.

Bis-[4.5-dimethoxy-2-(β-methylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-2.2'-bis-[β-methylamino-äthyl]-dibenzalaceton $C_{27}H_{36}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, *B.* **37**, 2739. —

$[CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2\cdot CH:CH—$; $CH_3\cdot O]_2CO$

B. Aus 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-chlormethylat (Syst. No. 3136) und Aceton in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **95**, 1274). — Weiße Nadeln mit 4 Mol. H_2O (aus feuchtem Äther) vom Schmelzpunkt 77° (korr.) oder nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 farblose prismatische, wasserfreie Nadeln (aus absol. Äther) vom Schmelzpunkt 107—108° (korr.) (P.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° (P.). Sehr wenig löslich in Wasser, Petroläther, schwer in Alkohol, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten (P.). — $C_{27}H_{36}O_5N_2 + 2HCl$. Farblose Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser) (P.). Zersetzt sich bei ca. 188° (korr.). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Zerfällt beim Kochen in Wasser in 6.7-Dimethoxy-isochinolin-chlormethylat (Syst. No. 3136) und Aceton.

Bis-[4.5-dimethoxy-2-(β-äthylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-2.2'-bis-[β-äthylamino-äthyl]-dibenzalaceton $C_{29}H_{40}O_5N_2$ = $[C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:CH-]_2CO$. Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, *B.* **37**, 2739. — *B.* analog der vorangehenden Verbindung (PYMAN, *Soc.* **95**, 1747). — Farbloses Öl. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Wasser 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-chloräthylat (Syst. No. 3136). — $C_{29}H_{40}O_5N_2+2HCl$. Krystallpulver mit 1 oder $2^1/_2H_2O$ bei sehr schnellem Umkrystallisieren aus Wasser; zersetzt sich unter Orangefärbung bei ca. 197° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol (P.).

d) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_5$.

4'-Dimethylamino-2.2'.3''.4''-tetraoxy-fuchson-dimethylimoniumhydroxyd[1]) $C_{23}H_{26}O_5N_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)]\cdot C[C_6H_3(OH)_2]:C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\C(OH):CH\end{smallmatrix}>C:N(CH_3)_2\cdot OH$. Als Anhydroverbindung hiervon kann das Protorot (Bd. XIII, S. 845) aufgefaßt werden.

5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Aminoderivat des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 551).

4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrachryson $C_{14}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson (Bd. VIII, S. 553) durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 81741; *Frdl.* **4**, 341). Neben 4.8-Diamino-anthrarufin (S. 289) und anderen Produkten bei der Oxydation von 2 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) in 60 Tln. konz. Schwefelsäure (60° Bé) mit 3 Tln. gepulvertem Braunstein (90% MnO_2) (BAYER & Co., D. R. P. 106034; *Frdl.* **5**, 255; *C.* **1900** I, 739). Man trägt in eine Lösung von 4.8-Diamino-anthrarufin in konz. Schwefelsäure Braunstein ein, bis die Lösung blau geworden ist, behandelt die erhaltene, nicht näher beschriebene Verbindung der nebenstehenden Formel in konz. Schwefelsäure mit krystallinischer Borsäure und verarbeitet das Reaktionsprodukt in üblicher Weise (BAYER & Co., D. R. P. 119756; *C.* **1901** I, 1027). — Krystallinisches Pulver von braunschwarzer Farbe und grünlichem Reflex. Unlöslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich mit violetter Farbe und roter Fluorescenz in Alkohol und Aceton (H. F., D. R. P. 81741). Löslich in verd. Alkalien mit rotvioletter Farbe; bei Überschuß von Alkali fällt das Alkalisalz in blauen Flocken aus (H. F., D. R. P. 81741). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot mit roter Fluorescenz (H. F., D. R. P. 81741. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) (H. F., D. R. P. 81742; *Frdl.* **4**, 338). — Färbt chromgebeizte Wolle oder Baumwolle reinblau (H. F., D. R. P. 81741).

[Strukturformel: NH_2, OH, HO·, CO, CO, ·OH, OH, NH_2]

[Strukturformel: NH, O, CO, CO, O, NH]

2. Aminoderivate des 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinons $C_{16}H_{12}O_6$ = $(CH_3)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot CH_3$.

$2^1.6^1$-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[amino-methyl]-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachryson (Bd. VIII, S. 551), Formaldehyd und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II,

[Strukturformel: OH, HO·, CO, $·CH_2·NH_2$, $H_2N·CH_2·$, CO, ·OH, OH]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Fuchson" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

1368). — Orangegelbe Krystalle; unlöslich in Wasser, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in den hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Chlorbenzol. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle.

2[1].6[1]-Bis-methylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-methylaminomethyl-anthrachinon $C_{18}H_{18}O_6N_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CH_3)$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur (H. F., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368). — Orangerotes Krystallpulver.

2[1].6[1]-Bis-dimethylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-dimethylaminomethyl-anthrachinon $C_{20}H_{22}O_6N_2$ = $[(CH_3)_2N \cdot CH_2](HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Dimethylamin (H. F., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368). — Orangerotes Krystallpulver.

2[1].6[1]-Bis-äthylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-äthylaminomethyl-anthrachinon $C_{20}H_{22}O_6N_2$ = $(C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Äthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (H. F., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368). — Orangerotes Krystallpulver.

2[1].6[1]-Bis-diäthylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-diäthylaminomethyl-anthrachinon $C_{24}H_{30}O_6N_2$ = $[(C_2H_5)_2N \cdot CH_2](HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Diäthylamin (H. F., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368). — Orangerote Krystalle.

2[1].6[1]-Dianilino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-anilinomethyl-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_6N_2$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Anilin bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge in der Wärme (H. F., D. R. P. 188596; *C.* **1907** II, 1468). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Anilin (H. F., D. R. P. 184808; *C.* **1907** II, 860). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol oder Methylalkohol); zersetzt sich beim Erhitzen (H. F., D. R. P. 184808). Unlöslich in Wasser, in der Wärme ziemlich löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in der Wärme in verd. Alkalien und verd. Mineralsäuren löslich (H. F., D. R. P. 184808).

2[1].6[1]-Bis-benzylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-benzylaminomethyl-anthrachinon $C_{30}H_{26}O_6N_2$ = $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Benzylamin bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368). Orangerotes Krystallpulver.

b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-36}O_6$.

1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[4-dimethylamino-benzyl]-anthrachinon $C_{32}H_{30}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von Anthrachryson mit Dimethylanilin und 40%iger Formaldehydlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 188597; *C.* **1907** II, 1563). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Dimethylanilin (H. F., D. R. P. 184807; *C.* **1907** II, 860). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol oder Methylalkohol). F: 272°; unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löst sich in verd. Ätzalkalien und in verd. Mineralsäuren; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Grün umschlägt (H. F., D. R. P. 184807).

OH
HO· CO ·$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$· CO ·OH
OH

1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[4-diäthylamino-benzyl]-anthrachinon $C_{36}H_{38}O_6N_2$ = $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2](OH)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachryson mit Diäthylanilin und 40%iger Formaldehydlösung in alkoh. Lösung (H. F., D. R. P. 188597; *C.* **1907** II, 1563). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Diäthylanilin (H. F., D. R. P. 184807; *C.* **1907** II, 860). — F: 233°. Ähnelt der vorangehenden Verbindung.

K. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Cyclohexan-carbonsäure*** $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 7).

1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1-Amino-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{13}O_2N = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}>C<\substack{NH_2\\ CO_2H}$. *B.* Das Nitril (s. u.) wird erhalten, wenn man 9,8 g Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) mit 6,5 g Kaliumcyanid und 5,3 g Ammoniumchlorid in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1728; Ж. **38**, 729) oder ein Gemisch von KCN und NH_4Cl und wenig Wasser mit einer Ligroinlösung von Cyclohexanon im Druckrohr unter öfterem Durchschütteln (Z., ST., *B.* **41**, 2063) tagelang bei Zimmertemperatur stehen läßt; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure (Z., ST., *B.* **39**, 1728). — Oktaeder oder längliche Prismen (aus Wasser). Besitzt süßen Geschmack; schmilzt bei 334—335° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (Z., S., *B.* **39**, 1729). — Läßt sich mittels Natriumhypochlorit in Cyclohexanon überführen (LANGHELD, D. R. P. 226227; *C.* **1910 II**, 1105). — Salze: Z., ST., *B.* **39**, 1729. — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + H_2O$. Tiefblaue Krystalle. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Wasser); sintert bei 280°, schmilzt bei 310° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Hellgelbe Nädelchen; F: 209—210° (Zers.).

1-Anilino-hexahydrobenzonitril, 1-Anilino-1-cyan-cyclohexan $C_{13}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Aus Cyclohexanon-cyanhydrin (Bd. X, S. 5) und Anilin (ULTÉE, *R.* **28**, 20). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°.

2-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Amino-hexahydrobenzoesäure, Hexahydroanthranilsäure $C_7H_{13}O_2N = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(NH_2)\\ CH_2 - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben etwas Pimelinsäure (Bd. II, S. 670) und geringen Mengen Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) bei allmählichem Eintragen von 32 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Anthranilsäure (S. 310) in 400 ccm Isoamylalkohol; man schüttelt mit Wasser aus, säuert die wäßr. Lösung mit Salzsäure an und äthert aus; den Abdampfrückstand der wäßr. Lösung führt man durch Lösen in absol. Alkohol und Einleiten von Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz des Äthylesters über, das man, nachdem neutrale Ester durch Ausäthern entfernt sind, mit Alkali zerlegt; der so erhaltene Äthylester wird durch ca. 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad verseift (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2470; E., D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1317). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 274° (Zers.); fast unlöslich in absol. Alkohol und Äther; schmeckt bitter (E., M.). — Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit Hexahydrosalicylsäure (Bd. X, S. 5) (E., M.). — $Cu(C_7H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Krusten (aus ammoniakalischer Lösung beim Eindunsten) (E., M.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 203—204° (E.). — Hydrobromid. F: ca. 195° (Zers.) (E., BULL, *A.* **295**, 203).

Äthylester $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Stark basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 148—151° (E., M., *B.* **27**, 2469). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (E., M.). — Wird schon bei mehrtägigem Stehen an der Luft verseift (E., BULL, *A.* **295**, 204). Der rohe Ester zerfällt bei der Destillation unter Atmosphärendruck z. T. in NH_3 und Cyclohexen-carbonsäureäthylester (Bd. IX, S. 42) (E., M.). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Nädelchen (aus Aceton + wenig Alkohol). F: 156°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Äther (E., M.). — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Schuppen (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser; verpufft bei 219—220° (E., B.).

Amid $C_7H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von 10 g des Äthylesters (s. o.) mit 20 g bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 145° (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 207). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 153,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Essigester, Äther und Benzol. — Mit

Alkalihypobromit entsteht eine Verbindung $C_7H_{12}ON_2$ (s. u.). Hydrochlorid. F: 251° bis 252°. — $C_7H_{14}ON_2 + HBr$. Prismatische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 257—259°. — $2C_7H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blassorangefarbene Schuppen (aus Wasser). Verpufft bei 234° bis 237°. Kaum löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Verbindung $C_7H_{12}ON_2$, vielleicht $C_6H_{10}<\begin{smallmatrix}NH\\C(:NH)\end{smallmatrix}>O$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäureamid, Brom und Kalilauge (E., B., *A.* **295**, 189, 209). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder Essigester). F: 231—232°. Unzersetzt sublimierbar. Löslich in Alkohol, Essigester, Wasser und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in kalten Mineralsäuren. — Wird durch Säuren in der Wärme in CO_2 und 1.2-Diamino-cyclohexan (Bd. XIII, S. 1) zersetzt. Gibt mit verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Nitrit ein Nitrosoderivat (s. u.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1.2-Bis-acetamino-cyclohexan (Bd. XIII, S. 1). Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Benzoylderivat (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_7H_{11}ON_2(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus der Verbindung $C_7H_{12}ON_2$ (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (E., B., *A.* **295**, 210). — Nädelchen (aus Aceton-Ligroin). F: 187°.

Verbindung $C_7H_{11}O_2N_3 = C_7H_{11}ON_2(NO)$. *B.* Aus der Verbindung $C_7H_{12}ON_2$ (s. o.) in verd. Schwefelsäure mit Nitrit (E., B., *A.* **295**, 210). — Gelbe Schüppchen (aus Chloroform durch Ligroin). Verpufft bei 65°.

2-[2.4-Dinitro-anilino]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[2.4-Dinitro-anilino]-hexahydrobenzoesäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-hexahydroanthranilsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 1 g Hexahydroanthranilsäure mit 1,72 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263), 0,96 g K_2CO_3, 30 ccm Alkohol und Wasser (E., B., *A.* **295**, 204). — Orangefarbige Körner (aus Alkohol + etwas Eisessig). F: 241°.

Äthylester $C_{15}H_{19}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (E., B., *A.* **295**, 205). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol + Alkohol). F: 136—137°.

2-Benzamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Benzamino-hexahydrobenzoesäure, N-Benzoyl-hexahydroanthranilsäure $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure, Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (BULL, GERNSHEIM, *A.* **295**, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—221°.

Äthylester $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge oder aus N-Benzoyl-hexahydroanthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., G., *A.* **295**, 202). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 131°.

2-Carbäthoxyamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Carbäthoxyamino-hexahydrobenzoesäure, N-Carbäthoxy-hexahydroanthranilsäure $C_{10}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen von 2 g Hexahydroanthranilsäure, gelöst in verd. Natronlauge, bei 0° mit 4 g Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) (B., G., *A.* **295**, 201). — Nadeln (aus Essigester). F: 158,5°. Löslich in siedendem Wasser, Äther, Aceton und Benzol.

Äthylester $C_{12}H_{21}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester, Chlorameisensäureester und Natronlauge oder aus N-Carbäthoxy-hexahydroanthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., G., *A.* **295**, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°.

2-[ω-Phenyl-thioureido]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-[ω-Phenyl-thioureido]-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{16}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von 1 g Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit 0,79 g Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453), beide gelöst in Aceton (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 205). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 162—163°.

N.N′-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester], N.N′-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester], N.N′-Thiocarbonyl-bis-[hexahydroanthranilsäure-äthylester] $C_{19}H_{32}O_4N_2S = CS(NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 2 g Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit 5 g Schwefelkohlenstoff und 5 g absol. Alkohol (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 206). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Erweicht bei 123°; F: 133°.

2-Benzolsulfamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-Benzolsulfamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-hexahydroanthranilsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester, Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und verd. Natronlauge (BULL, GERNSHEIM, *A.* **295**, 202). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 93°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser.

3 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 3 - Amino - hexahydrobenzoesäure $C_7H_{13}O_2N = H_2C<\frac{CH(NH_2)\cdot CH_2}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion der 3-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in äthylalkoholischer oder amylalkoholischer Lösung mit Natrium (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 329). — Farbloses Krystallpulver (aus Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol und Aceton). F: 268—269°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 156°. — $2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 239° (Zers.).

Äthylester $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure durch Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., EI., *A.* **319**, 330). — Basisch riechendes Öl, das sich an der Luft allmählich gelb färbt. Kp_{11}: 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Ist gegen sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte beständig. — Chloroplatinat. Orangegelbe Krystallkörner (aus Wasser). F: 233° (Zers.).

3-Isoamylamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Isoamylamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{14}H_{27}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol und Veresterung des Rohproduktes mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., EI., *A.* **319**, 329). Aus salzsaurer 3-Isoamylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol und Veresterung des Rohproduktes mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., EI., *A.* **319**, 336). — Farbloses Öl. Kp_{11}: 153—155°. — Gibt mit salpetriger Säure eine grünlichgelbe, ölige Nitrosoverbindung. — Chloroaurat. Gelbe Kryställchen. F: 131°.

3 - Chloracetamino - cyclohexan - carbonsäure - (1) - äthylester, 3-Chloracetamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Chloracetylchlorid in Benzol beim Kochen (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

3-Benzamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Benzamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (B., EI., *A.* **319**, 331). — Körner (aus Ligroin). Erweicht bei 105°, schmilzt bei 111°. Unlöslich in Wasser und Gasolin, löslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln.

3-Ureido-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Ureido-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Kaliumcyanat bei Wasserbadtemperatur (B., EI., *A.* **319**, 332). — Krusten (aus Essigester). F: 141°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol.

3-[ω-Phenyl-thioureido]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-[ω-Phenyl-thioureido]-hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_{16}H_{22}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) auf dem Wasserbad (B., EI., *A.* **319**, 332). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Gasolin.

4 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 4 - Amino - hexahydrobenzoesäure $C_7H_{13}O_2N = H_2N\cdot HC<\frac{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Hexahydrobenzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von 25 g 4-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in 1250 ccm Amylalkohol mit 58 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2833; EI., D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1317). — Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). F: 303—304°. Kaum löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Äthylester $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-hexahydrobenzoesäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (EINHORN, D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1317). — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol + Essigester); F: 152—155°.

4-Dimethylamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Dimethylamino-hexahydrobenzoesäure $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Hexahydrobenzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von 25 g 4-Dimethylamino-benzoesäure in 1500 bis 1700 ccm Amylalkohol mit 140—150 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2831; EI., D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1318). — Tafeln mit 2½ Mol. H_2O (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt bei 99—100°, erstarrt bei 130° und schmilzt wieder bei 218—220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroin. — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus Wasser). F: 232°.

2. ***Aminoderivat einer 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$.

1-Amino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_7H_{13}O_2N = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11) mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid; man verseift es mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1727; Ж. **38**, 728). — Krystalle (aus Methylalkohol + wenig Wasser). Schmilzt bei 299—300° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Besitzt süßen Geschmack. — Kupfersalz. Blaue Krystalle.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Cycloheptancarbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 12).

1-Amino-cycloheptan-carbonsäure-(1) $C_8H_{15}O_2N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht aus 11,2 g Suberon, 6,5 g Cyankalium und 5,3 g Chlorammonium in alkoholisch-wäßriger Lösung; man verseift es mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1730; Ж. **38**, 731). — Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser; verliert dieses teilweise beim Stehen im Vakuum, vollständig bei 125°. Schmilzt wasserfrei bei 306° bis 307° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung besitzt süßen Geschmack. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2$. Himmelblaue Krystalle, erhältlich durch Eindampfen der wäßr. Lösung des wasserhaltigen Salzes; rötlichviolette Nädelchen, erhältlich aus Methylalkohol durch Äther oder durch Einengen der alkoh. Lösung des wasserhaltigen Salzes. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + {}^1/_2H_2O$. Blauviolette Tafeln, erhältlich durch Kochen der wäßr. Lösung der Aminosäure mit Kupfercarbonat; leicht löslich in Methylalkohol. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 215—216° (Zers.).

1-[α-Cyan-äthylamino]-cycloheptan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot C_7H_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man (nicht näher beschriebenen) salzsauren 1-Amino-cycloheptan-carbonsäure-(1)-äthylester mit Kaliumcyanid und Acetaldehyd in Reaktion bringt und das Reaktionsprodukt in äther. Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt (STADNIKOW, Ж. **40**, 142; *B.* **41**, 4370). — $C_{13}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Krystallinisches Pulver; F: 141—143° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Amino-cycloheptan-carbonsäure-(1).

2. ***Aminoderivate der Cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 14).

2-Carbomethoxyamino-cyclohexylessigsäure $C_{10}H_{17}O_4N = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)\\ CH_2 - - - - - CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch langsames Eintragen von Dekahydrochinolin-N-carbonsäure-methylester (Syst. No. 3047), gelöst in Eisessig, in rauchende Salpetersäure unterhalb 10° (BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1475). — Prismen oder Nadeln (aus Äther). F: 153,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. — $AgC_{10}H_{16}O_4N$.

α-Amino-cyclohexylessigsäure, C-Cyclohexyl-glycin $C_8H_{15}O_2N = C_6H_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des aus 9 g Hexahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 19), 5,2 g Kaliumcyanid und 4,5 g Chlorammonium in wäßrig-alkoholischer Lösung erhaltenen Nitrils mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1727; Ж. **38**, 727). — Krystallkörnchen (aus Wasser). F: 297° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Pikrat. Goldgelbe Prismen. F: 186—187° (Zers.).

3. ***Aminoderivate der 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 15).

1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{15}O_2N = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 - - - CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht bei 24-stdg. Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 14) in Ligroin mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und etwas Wasser in geschlossenem Gefäß auf ca. 60°; man verseift das Nitril durch 10-stdg. Erhitzen

mit konz. Salzsäure in geschlossenem Gefäß auf 100° (SKITA, LEVI, *B.* 41, 2936). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°, schmeckt deutlich süß.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem salzsauren Salz der 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) durch Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° (SKITA, LEVI, *B.* 41, 2937). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 99—100°. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verseift, sondern erst nach Zusatz von Natronlauge. Gibt beim 24-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_9<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{CO\cdot NH}>C_6H_9\cdot CH_3$ (Syst. No. 3589).

Nitril $C_8H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Ölig, läßt sich nicht im Vakuum destillieren (SKITA, LEVI, *B.* 41, 2936). — $C_8H_{14}N_2 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther.

1-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) und α-Naphthylisocyanat (Bd. XII, S. 1244) in alkal. Lösung (SKITA, LEVI, *B.* 41, 2936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

1-[ω-Phenyl-thioureido]-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{17}H_{24}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) und Phenylsenföl in Äther (SKITA, LEVI, *B.* 41, 2937). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2^1-Diäthylamino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N.N-Diäthyl-hexahydro-benzylamin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{23}O_2N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]}{CH_2 \text{———————} CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) cis-Form $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{10}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH(C_2H_5)_2}{CO \text{———————}}>O$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute neben der trans-Form und stickstofffreien Säuren, wenn man N.N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1905) in siedendem Amylalkohol mit Natrium behandelt; wird von der trans-Verbindung mittels wäßr. Alkalis, in welchem diese löslich ist, getrennt (EINHORN, *A.* 300, 157, 168; D. R. P. 91812; *Frdl.* 4, 1319). — Braungelbes, basisch und zugleich betäubend riechendes Öl. Leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 236—238°. — Chloroaurat. Prismen aus salzsäurehaltigem Wasser. F: 190°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 198°.

b) trans-Form $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der cis-Form. — Zu Warzen vereinigte Nädelchen (aus Essigester oder Aceton). Geruchlos. Erweicht bei 97°, ist bei 101° vollständig geschmolzen (EI., *A.* 300, 167). Leicht löslich in Wasser, Alkohol Chloroform, Mineralsäuren und Alkalien. — Spaltet bei der Destillation unter Atmosphärendruck Diäthylamin ab. Geht durch Kochen mit amylalkoholischem Kali teilweise in die cis-Säure über. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Säulchen (aus verd. Salzsäure). F: 128°.

Äthylester $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung der trans-Säure und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Soda (EI., *A.* 300, 167). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 165°. — Chloroaurat. Nadeln (aus Wasser). F: 93°.

4. ***Aminoderivat der 3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 17).

1-Amino-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{15}O_2N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CO_2H}$. *B.* Durch Verseifen des aus 11,2 g 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15), 6,5 g Cyankalium und 5,3 g Chlorammonium in wäßrig-alkoholischer Lösung erhaltenen Nitrils mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* 39, 1729; Ж. 38, 730). — Platten (aus Wasser) mit 1 H_2O; gibt das Krystallwasser bei 150° vollständig ab. Schmilzt wasserfrei bei 330° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr wenig löslich in Wasser, löslicher in Essigsäure, leicht löslich in Ameisensäure.

5. ***Aminoderivate der 4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 19).

1 - Amino - 4 - methyl - cyclohexan - carbonsäure - (1) $C_8H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. *B.* Das Nitril entsteht aus 22,5 g 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18), 15 g Kaliumcyanid und 11 g Ammoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 6-stdg. Erwärmen unter Druck auf 60—70° oder bei 24-stdg. Stehen; man verseift das Nitril durch Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff, Stehenlassen über Nacht, Verdünnen mit Wasser und 10-stdg. Kochen (SKITA, LEVI, *B.* **41**, 2931). — Weiße Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln außer verd. Essigsäure und verd. Ameisensäure. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung blutrote Färbung. Reduziert rasch Mercurinitrat in der Wärme. Fast geschmacklos. — $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Blau; verliert über 120° sein letztes Krystallwasser.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade (SK., L., *B.* **41**, 2933). — Basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 103—105°. D^{20}: 0,928. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (SK., L.). — Wird durch Kochen mit Wasser leicht verseift (SK., L.). Gibt beim Kochen mit Natriumalkoholat oder bei 20-stdg. Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 200° das entsprechende Dioxopiperazin $C_{16}H_{26}O_2N_2$ (Syst. No. 3589) (SK., L.). — Erzeugt lokale Anästhesie (GOTTLIEB, *B.* **41**, 2929 Anm. 2). — Pikrat $C_{10}H_{19}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 185°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (SK., L.).

Nitril $C_8H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CN$. *B.* s. im Artikel 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Im Vakuum nicht destillierbares Öl, riecht basisch, reagiert alkalisch (SK., L., *B.* **41**, 2931). — $C_8H_{14}N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.) (SK., L.).

1-[ω-Phenyl-ureido]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_{15}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) in alkal. Lösung durch Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (SK., L., *B.* **41**, 2932). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°; nicht leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aceton, Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure die Verbindung $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3588).

1-[ω-Phenyl-thioureido]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{17}H_{24}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in äther. Lösung (SK., L., *B.* **41**, 2934). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°.

1-[d-Alanyl-amino]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von d-Alanylchlorid (Bd. IV, S. 382) auf 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester in Chloroform und nachfolgende Verseifung (SK., L., *B.* **41**, 2935. — Kryställchen (aus ammoniakhaltigem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°; $[\alpha]_D^{20}$: +22,33° (0,5 g in 20 ccm 21%iger Salzsäure).

1-{[1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carboyl-(1)]-amino}-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)[1] $C_{16}H_{28}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH \text{———} OC \\ CO_2H \quad H_2N \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Dioxopiperazins $C_{16}H_{26}O_2N_2$ (Syst. No. 3589) aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (SK., L., *B.* **41**, 2934). — $Cu(C_{16}H_{27}O_3N_2)_2$. Dunkelrotviolette Krystalle.

4^1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) $C_8H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren, als α- und β-Säure bezeichneten Formen, wenn man das salzsaure Salz der Benzylamin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1905) in siedendem Amylalkohol mit Natrium behandelt; man trennt durch Überführung in die Hydrochloride und Extraktion mit Methylalkohol, welcher das Hydrochlorid der α-Säure leicht, das der β-Säure kaum löst (EINHORN, LADISCH, *A.* **310**, 194; vgl. EI., *B.* **29**, 1593; D. R. P. 91812; *Frdl.* **4**, 1319).

a) α-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4). Würfelförmige Krystalle (aus wasserhaltigem Alkohol durch Aceton). Erweicht bei 270°, schmilzt noch nicht bei 280°. In verd. Alkohol nicht leicht löslich, in absol. Alkohol, Aceton und Äther unlöslich; löslich in Alkalien. — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Blättchen. F: ca. 260°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther. — Chloroaurat. Salmiakähnliche Gebilde (aus Wasser); zersetzt sich bei ca. 150—160°. Erweicht bei 140°, schmilzt zwischen 150° und 160° unter Zersetzung. — $2\,C_8H_{15}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 260° (Zers.).

[1]) Zur Bezeichnung „carboyl" vgl. E. FISCHER, *B.* **46** [1913], 2390 Anm.

b) β-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4). Hygroskopische Würfel (aus Alkohol durch Aceton). Zersetzt sich bei 220—229°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform; unlöslich in Kalilauge. — Wird durch Natriumamylat in siedendem Amylalkohol zum Teil in die α-Säure verwandelt. Liefert in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure eine Säure $C_8H_{14}O_3N_2$ (s. u.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Würfel. Erweicht bei 250°, zersetzt sich bei 260—268°. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Methylalkohol und in Chloroform. — $C_8H_{15}O_2N + HBr$. Würfel (aus Methylalkohol durch Essigester). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Essigester. — $C_8H_{15}O_2N + HI + 2H_2O$. Kleine Würfel (aus Eisessig). Erweicht bei 160°, schmilzt unter Zersetzung bei 190° bis 195°. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt zwischen 208° und 223° unter Zersetzung. — $2C_8H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 234° (Zers.).

Säure $C_8H_{14}O_3N_2$. *B.* Aus salzsaurer β-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) in wäßrig-salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in der Wärme (E., L., *A.* **310**, 202). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Wird durch siedendes Wasser nur langsam zersetzt. Löslich in Soda. Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion. Konz. Salzsäure liefert beim Kochen eine chlorhaltige, stickstofffreie Verbindung [Blättchen (aus Methylalkohol); schmilzt bei 262° unter Zersetzung].

4[1]-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester, Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-methylester $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Sterisch der α-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) (S. 304) entsprechend. — *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Verestern der α-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff (EINHORN, LADISCH, *A.* **310**, 199). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Krystallblättchen (aus Essigester). Schmilzt bei 195—200° unter Bräunung.

4[1]-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen aus N.N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1905) durch Natrium in siedendem Amylalkohol; beim Durchschütteln mit Wasser geht die trans-Säure in die alkal. Flüssigkeit, während die cis-Säure im Amylalkohol bleibt (EINHORN, *B.* **29**, 1591; D. R. P. 91812; *Frdl.* **4**, 1319; E., PAPASTAVROS, *A.* **310**, 211).

a) cis-Form. Farbloses, betäubend riechendes Öl. Kp: 275—280°. Unlöslich in Alkalien. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 166°. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163°. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln.

b) trans-Form. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 85—90°. — Lagert sich durch Natrium in siedendem Amylalkohol in die cis-Form um. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopische Blättchen (aus Methylalkohol + Essigester). F: 195°. — Pikrat $C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163—164°. — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 153°.

4[1]-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. cis-Form. *B.* Aus der cis-Form der N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) durch Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme; der freie Ester wird durch K_2CO_3 abgeschieden (E., P., *A.* **310**, 214). — Öl. Siedet im Vakuum bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser. Wird durch kurzes Erwärmen mit verd. Salzsäure verseift.

4[1]-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-hydroxymethylat, N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat $C_{13}H_{27}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. cis-Form. *B.* Aus N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-äthylester (cis-Form) entsteht mit Methyljodid ein öliges Jodmethylat, das durch Einw. von Silberoxyd, dann von Schwefelwasserstoff zum Hydroxymethylat der freien Säure verseift wird (E., P., *A.* **310**, 215). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 142°. — Liefert mit heißer, höchst konz. Kalilauge neben basischen Ölen eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (Bd. IX, S. 82).

4[1]-Benzamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N-Benzoyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. Sterisch der α-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) (S. 304) entsprechend. — *B.* Aus α-Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4), Benzoylchlorid und Alkali (EINHORN, LADISCH, *A.* **310**, 200). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177—178°. — Wird durch Salzsäure bei 120° gespalten.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat der β-Cyclohexyl-propionsäure*** $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 22).

β-[2-Benzamino-cyclohexyl]-propionsäure, 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure $C_{16}H_{21}O_3N = H_2C\langle{CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop CH_2\text{———}CH_2}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem N-Benzoyl-dekahydrochinolin vom Schmelzpunkt 56° (Syst. No. 3047) mit Permanganat in Sodalösung bei ca. 70° (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453** [1927], 168, 175; vgl. BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* **27**, 1470). Aus dem Oktahydrocarbostyril vom Schmelzpunkt 151° (Syst. No. 3180) in wäßr. Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid (B., W.). — Nadeln (aus starker Essigsäure). F: 205° (B., W.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Äther, kaum in Wasser (B., W.). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° entstehen Oktahydrocarbostyril vom Schmelzpunkt 151° und Benzoesäure (B. W.). Erwärmen mit Acetylchlorid führt zu N-Benzoyl-oktahydrocarbostyril (Syst. No. 3180) (B., W.). — $AgC_{16}H_{20}O_3N$. Unlöslich in Wasser (B., W.).

2. ***Aminoderivat der 1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 23).

5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = H_2N\cdot HC\langle{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}\rangle CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Oxim des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylesters (Bd. X, S. 634) in Alkohol durch Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, *B.* **40**, 4181). — Öl. Kp_8: 118—121°. — Citrat $3C_{11}H_{21}O_2N + C_6H_8O_7$. Weiße krystallinische hygroskopische Masse; leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). Zersetzungspunkt: 250°.

3. ***Aminoderivate der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$.

3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Aminolauronsäure, „Aminodihydrolauronolsäure" $C_9H_{17}O_2N = {H_2N\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \atop H_2C\text{——}CH_2}\rangle C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Aminolauronsäure aus rechtsdrehender α-Campheramidsäure $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypobromitlösung auf rechtsdrehende α-Campheramidsäure (Bd. IX, S. 755) (NOYES, *Am.* **16**, 506). — F: 260° (VAN DORP, HOOGEWERFF, *Am.* **16**, 506 Anm. 2). — Beim Erhitzen der freien Säure auf 300° (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 287), bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Säure (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1291) oder beim Destillieren des Hydrochlorids mit überschüssigem Ätzkalk (VAN D., H.) entsteht das entsprechende Lactam (Syst. No. 3180). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Natriumnitritlösung entstehen als Hauptprodukte Camphonensäure (Bd. IX, S. 55), Laurolen (Bd. V, S. 75) und Isocampholacton (Syst. No. 2460) (N., *Am.* **16**, 508; **17**, 432; *B.* **28**, 553); TIEMANN, TIGGES (*B.* **33**, 2945) erhielten bei derselben Reaktion Campholacton (Syst. No. 2460) an Stelle des Isocampholactons. — $AgC_9H_{16}O_2N$ (VAN D., H.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 303—305° (N., *Am.* **16**, 507). — Pikrat $C_9H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$ (VAN D., H.). — $C_9H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$ (VAN D., H.). — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangegelbe Kryställchen (N., *Am.* **16**, 507).

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Campheramidsäure-methylester (Bd. IX, S. 756) mit Natriumhypobromitlösung (NOYES, *Am.* **16**, 308). — Öl. — Hydrochlorid. Platten. F: 244° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus kalter wäßriger Lösung).

Äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht ein Gemisch aus 20 g Aminolauronsäure-hydrochlorid, 6 ccm. konz. Schwefelsäure und 80 ccm absol. Alkohol 48 Stdn. unter geringem Überdruck (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* **31**, 279). — Öl. — Liefert bei Einw. von salpetriger Säure neben anderen Produkten Oxylauronsäureäthylester (Bd. X, S. 18) (N., *B.* **29**, 2326; *Am.* **18**, 687; N., H.). — $2C_{11}H_{21}O_2N + H_2SO_4$. Schwer lösliche Schuppen (N., *Am.* **18**, 687).

Nitril $C_9H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus α-Campheramidsäure-nitril (Bd. IX, S. 758) mit Natriumhypobromitlösung auf dem Wasserbad (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2962). — Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° im geschlossenen Rohr entsteht Aminolauronsäure. — $C_9H_{16}N_2 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 290°. — Pikrat $C_9H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 232°.

N-Carboxy-aminolauronsäure-amid $C_{10}H_{18}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot NH\cdot HC—C(CH_3)_2$ / $H_2C——CH_2$ $>C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei α-Camphernitrilsäure-amid, Bd. IX, S. 758.

b) Aminolauronsäure aus inakt. α-Campheramidsäure $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypobromitlösung auf inakt. α-Campheramidsäure (Bd. IX, S. 761) (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 485). — Hydrochlorid. F: 266° (Zers.).

4. ***Aminoderivate der 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 28).

5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Aminodihydro-α-campholytsäure $C_9H_{17}O_2N$ = $H_2C—CH(CO_2H)$ / $H_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)$ $>C(CH_3)_2$.

a) Aminodihydro-α-campholytsäure aus rechtsdrehender β-Campheramidsäure $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt die Lösung von 16 g Brom in 140 ccm 10%iger Natronlauge zu einer Lösung von 19,9 g β-Campheramidsäure (Bd. IX, S. 754) in 100 ccm 10%iger Natronlauge und erwärmt 15—20 Minuten auf ca. 75° (NOYES, *Am.* **16**, 503). — Krystalle (aus Wasser oder Wasser mit Aceton). Sublimiert beim Erhitzen fast unzersetzt, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther (N., *Am.* **16**, 311); 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 7,8 Tle. (N., PHILLIPS, *Am.* **24**, 290). $[\alpha]_D^{20}$: +53,7° (in gesättigter wäßriger Lösung) (N., PH.). — Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd das entsprechende Lactam (Syst. No. 3180) (N., *Am.* **16**, 504). Mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitritlösung entstehen linksdrehende α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) (N., *Am.* **16**, 505; **17**, 424; N., PH.), die rechtsdrehende Form der trans-Oxydihydro-α-campholytsäure (Bd. X, S. 17) (N., *Am.* **17**, 424; vgl. *B.* **28**, 547) und Campholytolacton $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 2460) (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2937). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Dicke Nadeln (aus Wasser). F: 261—262° (Zers.) (N., *Am.* **16**, 504). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., *Am.* **16**, 311). — Nitrat. Nadeln. F: 212—213° (Zers.) (N., *Am.* **16**, 504). — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Platten (beim Eindunsten der wäßr. Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser (N., *Am.* **16**, 504).

N-Carboxy-[aminodihydro-α-campholytsäure]-amid $C_{10}H_{18}O_3N_2$ = $H_2C——CH(CO\cdot NH_2)$ / $H_2C\cdot C(CH_3)(NH\cdot CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei β-Camphernitrilsäure-amid, Bd. IX, S. 758.

b) Aminodihydro-α-campholytsäure aus inakt. β-Campheramidsäure $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. β-Campheramidsäure (Bd. IX, S. 761) in natronalkalischer Lösung mit Natriumhypobromit (NOYES, PATTERSON, *Am.* **27**, 432). — Blättchen; gleicht in allen Eigenschaften dem aktiven Isomeren. — Chloroplatinat. Leicht löslich.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***Aminoderivate der 1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_8\cdot CO_2H$.

5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N$ = $H_2C<{CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}\atop{CH(NH_2)———CH_2}>C(CH_3)_2$.

a) cis-Form von Skita $C_{12}H_{23}O_2N = H_2N\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (NH_2 und $CO_2\cdot C_2H_5$ in cis-Stellung). *B.* Aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 635) oder aus dem Oxim des δ-Keto-α-cyclogeraniolan-carbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 619) in Alkohol mit Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, *B.* **40**, 4175, 4177). Aus Isophoroncarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 635) oder dessen mit Natriumamalgam, Alkohol und Eisessig dargestelltem, sterisch nicht einheitlichem Dihydroderivat (vgl. Bd. X, S. 619) durch Erhitzen mit Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 200° und Verseifen des entstandenen Formylderivats durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (S.). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_8: 124—125°. Klar löslich in äther. Salzsäure. — Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ (S. 308). — Neutrales Citrat $3C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_8O_7$. *B.* Aus der Base und Citronensäure in wäßr. Lösung. Hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Citrat $2C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_8O_7$. *B.* Fällt beim Vermischen der äther. Lösungen von Base und Citronensäure aus. Hygroskopische Krystalle (aus Aceton). — $2C_{12}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Salzsäure); zersetzt sich bei 248°.

Verbindung $C_{10}H_{15}ON$. *B.* Beim Kochen des cis-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylesters mit alkoh. Natriumäthylat (SKITA, *B.* **40**, 4176). — Nadeln (aus Aceton). F: 138—139°. Kp_9: 159—160°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester, verd. Säuren.

b) trans-Form von Skita $C_{12}H_{23}O_2N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$($NH_2$ und $CO_2 \cdot C_2H_5$ in trans-Stellung). *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 635) mit Natrium und Alkohol (S., *B.* **40**, 4178). — Wasserhelles, basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 127—128°. — Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat. Bei der Einw. von salpetriger Säure entstehen 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. X, S. 22) und 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. IX, S. 66). — $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser; zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an. — Tartrat $2C_{12}H_{23}O_2N + C_4H_6O_6$. Leicht löslich in Wasser, zerfließt an der Luft. — $2C_{12}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 279°.

c) Präparat von Merling, Welde, δ-Amino-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Oxim des δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 619) mit Natrium und Alkohol (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 182). — Farbloses, coniinähnlich riechendes Öl. Kp_6: 114—115°.

5-Dimethylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{14}H_{27}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen des entsprechenden Hydroxymethylats (s. u.) auf etwa 235° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 183). — Farbloses, basisch riechendes Öl. Kp_6: 115—116°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{31}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus dem 5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester von MERLING, WELDE (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischem Kali; es liefert mit Silberoxyd die Base (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 183). — Liefert beim Erhitzen auf etwa 235° 5-Dimethylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester neben anderen Produkten. — Jodid $C_{15}H_{30}O_2N \cdot I$. Leicht löslich in Methylalkohol.

2. *Aminoderivat der 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)* $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2H$.

3¹-Amino-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), „α-Aminocampholsäure" $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad\quad H_2C \text{——} CH_2 \end{array} \!\!>\! C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Camphernitrilsäure (Bd. IX, S. 757) mit Alkohol und Natrium (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 264; ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 418; RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4313). Bei längerem Erhitzen des Hydrochlorids auf 260—270° entsteht α-Camphidon (Syst. No. 3180) (O., L.; R., SP.). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol durch Ligroin). F: 268° bis 270° (Zers.) (O., L.), 247—248° (R., SP.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (R., SP.). — $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (H., VAN D.). Goldgelbe Blättchen (aus $PtCl_4$-haltigem Alkohol oder aus Wasser). Schwärzt sich von 270° ab, ist bei 290° noch nicht geschmolzen (O., L.).

3. *Aminoderivat der 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)* $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2H$.

1¹-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), „β-Aminocampholsäure" $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad\quad H_2C \text{——} CH_2 \end{array} \!\!>\! C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-Camphernitrilsäure (Bd. IX, S. 757) mit Alkohol und Natrium (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4316). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein; sie geht unter Wasserabspaltung in β-Camphidon (Syst. No. 3180) über. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes über seinen Schmelzpunkt oder beim Umsetzen seiner wäßr. Lösung mit festem Natriumsulfit entsteht β-Camphidon. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Krystallinisches Pulver (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 215—220°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol.

1¹-Ureido-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf 1¹-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) in schwach salzsaurer Lösung (R., SP., *B.* **40**, 4317). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 203—204°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. Löslich in Soda. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in β-Camphidon über.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Aminoderivate der Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2 = C_5H_7 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 41).

2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot C(NH_2) \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 599.

2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Amino-1-cyan-cyclopenten-(1) $C_6H_8N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot C(NH_2) \\ H_2C - CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CN$ ist desmotrop mit 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Imino-1-cyan-cyclopentan, Bd. X, S. 599.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_7H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)* $C_7H_{10}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 41).

2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-Amino-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure-äthylester, Δ^1-Tetrahydroanthranilsäure-äthylester $C_9H_{15}O_2N$ = $H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot C(NH_2) \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Imino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 602.

2-Anilino-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure-äthylester, N-Phenyl-Δ^1-tetrahydroanthranilsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenylimino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XII, S. 520.

2. *Aminoderivat der 1-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)* $C_7H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot CO_2H$.

4-Anilino-1-methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-anilid $C_{19}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C - CH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C - CH_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 5-Phenylimino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid, Bd. XII, S. 520.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)* $C_8H_{12}O_2 = C_7H_{11} \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 44).

5-Dimethylamino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, „Methylhydroekgonidin-äthylester" $C_{12}H_{21}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \\ (CH_3)_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydroekgonidinäthylester-jodmethylat (Syst. No. 3245) durch kurzes Erwärmen mit Pottaschelösung (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 717). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 156° (korr.). Schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser. Von stark alkal. Reaktion. — Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung sofort. — $2C_{12}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blätter (aus Wasser), hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148°.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_7H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) in kaltem absolutem Äther (W., *B.* **30**, 718). — Jodid $C_{13}H_{24}O_2N \cdot I$. Rechteckige Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 149—150°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und heißem Alkohol. Wird beim Erhitzen mit sehr konz. Alkalien in Trimethylamin und Hydrotropilidencarbonsäure (Bd. IX, S. 81) gespalten. — Chloroaurat $C_{12}H_{24}O_2N \cdot Cl + AuCl_3 + 2^1/_2H_2O$. Spieße (aus Wasser). F: 153—154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird über H_2SO_4 wasserfrei.

2. *Aminoderivate der 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)* $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$.

2-Amino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot HC \begin{matrix} CH_2 \cdot C(NH_2) \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Imino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 609.

2-Anilino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid, Bd. XII, S. 520.

2-Benzylamino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{17}H_{23}O_2N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Benzylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester Bd. XII S. 1066.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Monoaminoderivate der Benzoesäure.

2-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

2-Amino-benzoesäure, o-Amino-benzoesäure, Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen.

(Formel: Benzolring mit Stellungen 1–6; 1: $\cdot CO_2H$, 2: $\cdot NH_2$)

Bildung.

Bei der Einw. eines Glühkörpers auf ein Gemisch der Dämpfe von 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) und Wasser (Löb, *Z. El. Ch.* **8**, 775). Anthranilsäure entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Nitro-toluol mit alkoh. Natronlauge oder beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge unter Druck auf ca. 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114839; *C.* **1900** II, 1092; vgl. Preuss, Binz, *Z. Ang.* **13**, 385). Aus 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge (Carré, *C. r.* **140**, 663, 664; *Bl.* [3] **33**, 1161, 1164; *A. ch.* [8] **6**, 408, 412) oder mit alkoh. Natronlauge (Ca., *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1165, 1166; *A. ch.* [8] **6**, 413, 414), neben anderen Produkten. Aus 2-Nitro-benzylalkohol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung neben anderen Produkten (Freundler, *C. r.* **136**, 372; **138**, 1426; *Bl.* [3] **31**, 876, 880). Aus Methyl-[2-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 448) bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge neben anderen Produkten (Fr., *C. r.* **137**, 522; *Bl.* [3] **31**, 39). Aus 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 247) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung neben anderen Produkten (Fr., *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 450). Aus 2-Azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) beim Kochen mit Natronlauge (Bamberger, Demuth, *B.* **34**, 1338). Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver unter Druck auf ca. 125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145604; *C.* **1903** II, 1098). Aus 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) durch Erhitzen mit wäßr. Schwefelammonium auf 100° (E. Fischer, *B.* **29**, 2064) oder durch Einw. von Natriumsulfid oder von Zinnchlorür und Salzsäure (Heller, *B.* **39**, 2339). Aus 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **163**, 138), mit Zinkstaub und Disulfitlösung (Goldberger, *C.* **1900** II, 1014), mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol, neben anderen Produkten (Fr., *C. r.* **138**, 290; *Bl.* [3] **31**, 454). Anthranilsäure entsteht beim Schmelzen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) mit Kali (Hayduck, *A.* **172**, 207). Beim Reduzieren von 3-Brom-anthranilsäure oder von 5-Brom-anthranilsäure mit Natriumamalgam (Hübner, Petermann, *A.* **149**, 135). Aus Anthranilsäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928) durch Behandlung mit Natriumamalgam (Kalle & Co., D.R.P. 129165; *C.* **1902** I, 1138) oder durch elektrolytische Reduktion in neutraler oder schwach saurer Lösung (Kalle & Co., D. R. P. 146716; *C.* **1903** II, 1226). Aus Isatosäure-exo-methylester $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\NH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$ (S. 344) und Isatosäuredimethylester (S. 346) beim Erwärmen mit alkoh. Kali (E. Erdmann, *B.* **32**, 2170, 2172). Aus Isatosäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (Kolbe, *J. pr.* [2] **30**, 124) oder durch Behandlung mit Sodalösung und Ansäuern der Lösung (E. Erdmann, *B.* **32**, 2166). Aus Anthranil (Syst. No. 4195) beim Erwärmen mit Natronlauge (Friedländer, Henriques, *B.* **15**, 2108). Durch Reduktion von β.γ-Benz-isoxazolon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>O$ (Syst. No. 4278) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (Bamberger, Pyman, *B.* **42**, 2321). Aus Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816) durch Kochen der wäßr. Lösung mit 1 bis 2 Mol.-Gew. Alkali oder

Alkalicarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 136788; *C.* **1902** II, 1439). Aus Phthalylhydroxylamin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3219) beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Ätzkali und Alkohol (LASSAR-COHN, *A.* **205**, 302), beim Kochen mit etwas mehr als $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda in wäßr. Lösung (Basler chem. Fabr., D. R. P. 130301; *C.* **1902** I, 1083), beim Kochen der Alkalisalze mit etwas Soda oder Pottasche in wäßr. oder alkoholisch-wäßriger Lösung (Basler chem. Fabr., D. R. P. 130302; *C.* **1902** I, 1083). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phthalimid (Syst. No. 3207) mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit und 3 Mol.-Gew. $10^0/_0$iger Kalilauge (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **10**, 6). Durch 1 stdg. Schütteln einer Lösung von Phthalimid in 2 n-Kalilauge mit Jodosobenzol (TSCHERNIAC, *B.* **36**, 218). Man digeriert N-Chlor-phthalimid (Syst. No. 3219) unter Eiskühlung mit der etwa 4 Mol. NaOH entsprechenden Menge ca. $8^0/_0$iger Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 133950; *C.* **1902** II, 867). Anthranilsäure entsteht bei längerem Kochen von Indigo (Syst. No. 3599) mit konz. Kalilauge (FRITZSCHE, *A.* **39**, 83) unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen pulverisierten Braunsteins (LIEBIG, *A.* **39**, 91; HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 142).

N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) entsteht bei der Oxydation von Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit Kaliumpermanganatlösung (BEDSON, KING, *Soc.* **37**, 752), zweckmäßig in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94629; *Frdl.* **4**, 146), Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 119462; *C.* **1901** I, 867) oder mit Calciumpermanganat (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1800), ferner aus 2-Methylindol (Syst. No. 3070) durch Oxydation mit Permanganatlösung (JACKSON, *B.* **14**, 885) sowie aus Chinaldin (Syst. No. 3079) auf gleiche Weise (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **15**, 3078); man verseift die N-Acetyl-anthranilsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (BEDSON, KING). N-Benzoyl-anthranilsäure (S. 340) entsteht aus 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 695) beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3403), aus Benz-o-toluidid (Bd. XII, S. 795) durch Oxydation mit Permanganatlösung (BRÜCKNER, *A.* **205**, 130), aus N-Benzoyl-chinaldintetrahydrid (Syst. No. 3063) auf gleiche Weise (WALTER, *B.* **25**, 1263, 1267), aus 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) auf gleiche Weise (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1196), aus 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) auf gleiche Weise (E. FISCHER, *B.* **29**, 2063); man verseift die N-Benzoyl-anthranilsäure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1197).

Darstellung.

Man löst 1 Tl. Phthalimid und 2 Tle. Natriumhydroxyd unter Kühlung in 7 Tln. Wasser, gibt 10 Tle. Natriumhypochloritlösung (von $5{,}06^0/_0$ NaOCl) hinzu, erwärmt einige Minuten auf ca. 80°, neutralisiert nach dem Abkühlen mit Salzsäure oder Schwefelsäure und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Man filtriert die ausgeschiedene Anthranilsäure ab und fällt den in Lösung gebliebenen Rest mit Kupferacetat als Kupfersalz aus (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55988; *Frdl.* **2**, 546).

Physikalische Eigenschaften.

Blätter (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 505; *A.* **193**, 233; NEGRI, *G.* **26** I, 67; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 508). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). F: 145° (HAYDUCK, *A.* **172**, 208), 144,1—144,3° (LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 537). Sublimiert bei gelindem Erwärmen unter gewöhnlichem Druck (LIEBIG, *A.* **39**, 94). Sublimiert bei Drucken von 0—1 mm nahezu unzersetzt (zu ca. $97^0/_0$) (SCHEUERMANN, *Ch. Z.* **27**, 245). Es lösen je 10 ccm destilliertes Wasser bei 13,8° 0,0350 g, 90 vol.-$^0/_0$iger Alkohol bei 9,6° 1,0700 g, absol. Äther bei 6,8° 1,6050 g, Benzol bei 11,4° 0,0180 g, Eisessig bei 13,6° 0,8965 g, Essigester bei 10,0° 1,1690 g, Schwefelkohlenstoff bei 10,9° 0,0200 g; Anthranilsäure ist unlöslich in Petroläther (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [7] **4**, 537, 539, 540). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 659; in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 373; in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Absorption der wäßr. Lösung im Ultraviolett: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 260; *C.* **1904** II, 935. Die wäßrige und die alkoholische Lösung der Anthranilsäure fluorescieren blau (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 136). Über die Fluorescenz der Anthranilsäure in organischen Lösungsmitteln s. auch PAWLEWSKI, *B.* **31**, 1693. Die alkoh. Lösung zeigt bei der Temp. der flüssigen Luft hellblaue Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Kathodenluminescenz: POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 362. Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 261; bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 547; WHITE, JONES, *Am.* **42**, 533. Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 15°: $0{,}865\times10^{-5}$, bei 25°: $1{,}06\times10^{-5}$, bei 35°: $1{,}25\times10^{-5}$, bei 45°: $1{,}44\times10^{-5}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 549); bei 25°: $1{,}04\times10^{-5}$ (bestimmt durch

Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 564; berechnet von WALKER, *Ph. Ch.* **51**, 708); bei 25°: $1,07\times10^{-5}$ (bestimmt durch Zersetzung von Diazoessigester) (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **62**, 728; vgl. CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 577); Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 15°: $0,739\times10^{-12}$, bei 25°: $1,37\times10^{-12}$, bei 35°: $2,39\times10^{-12}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verseifung von Äthylacetat bestimmt wurde) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 564, 581; berechnet von LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 538, 549, 560, 561; vgl. WALKER, *Ph. Ch.* **49**, 93); bei 25°: $1,41\times10^{-12}$ (berechnet aus dem Grade der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelt wurde) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). Grad der Farbveränderung von Methylorange und 4-Dimethylamino-azobenzol als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 102; vgl. EYDMAN, *C.* **1905** II, 1071; *R.* **25**, 94. Anthranilsäure reagiert gegen Methylorange fast neutral (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37; vgl. BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1380). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein, Lackmus und Poirrierblau als einbasische Säure (H. MEYER, *M.* **21**, 929; BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1380; *A. ch.* [7] **25**, 56). Wärmetönung bei der Neutralisation der Anthranilsäure mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* **21**, 485; *Bl.* [3] **2**, 724. Salzbildung mit Farbstoffen: SUIDA, *H.* **50**, 185. Löslichkeit der Anthranilsäure in Salzlösungen: LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 564.

Chemisches Verhalten.

Anthranilsäure zerfällt bei 1-stdg. Erhitzen auf 205—210° vollständig in Kohlendioxyd und Anilin (FRITZSCHE, *A.* **39**, 86; PAWLEWSKI, *B.* **37**, 592). Dieselbe Zersetzung findet auch beim Erhitzen von Anthranilsäure unter stark vermindertem Druck statt (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3476) sowie beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 300° (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 818; OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). Anthranilsäure liefert durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung 2-Nitrosobenzoesäure (Bd. IX, S. 368) (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3651). Beim Behandeln von Anthranilsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil (Bd. VII, S. 636) (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 65), neben Trichlorchinon (WIDNMANN, *A.* **193**, 234, 237). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* **35**, 332. Anthranilsäure liefert bei der Einw. von Natrium in siedendem Isoamylalkohol Hexahydroanthranilsäure (S. 299), Hexahydrobenzoesäure und Pimelinsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* **26**, 2914; **27**, 331; EI., MEYENBERG, *B.* **27**, 2467; EI., D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1317). Zerfällt beim Schütteln ihres Kupfersalzes mit Natriumamalgam und Wasser unter Temperaturerhöhung in Ammoniak und Benzoesäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 148). Läßt sich mit Natriumamalgam in heißer salzsaurer Lösung recht glatt zu 2-Amino-benzylalkohol reduzieren (LANGGUTH, *B.* **38**, 2064). Ebendieser entsteht auch ziemlich glatt bei der elektrolytischen Reduktion von Anthranilsäure in 15%iger Schwefelsäure (METTLER, *B.* **38**, 1751). Bei Einw. von 2 Atom-Gew. Brom auf Anthranilsäure in Eisessig-Lösung erhält man 5-Brom-anthranilsäure (WHEELER, *Am. Soc.* **31**, 568). Mit 4 Atom-Gew. Brom in Eisessig-Lösung erhält man 3.5-Dibrom-anthranilsäure (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1903; *Ph. Ch.* **66**, 286; FREUNDLER, *C. r.* **149**, 1137). 3.5-Dibrom-anthranilsäure bildet sich auch bei Behandlung von Anthranilsäure, gelöst in verd. Salzsäure, mit der berechneten Menge Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **25**, 939). Leitet man nitrose Gase (aus Arsentrioxyd und konz. Salpetersäure) in eine kalte alkoholische Lösung von Anthranilsäure, so entsteht das Seminitrat der o-Diazobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot NO_3 + O_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2$ (Syst. No. 2201) (GRIESS, *A.* **117**, 39; *B.* **9**, 1654; HAND, *A.* **234**, 147). Behandelt man ein Gemisch von Anthranilsäurenitrat und verd. Salpetersäure unter Eiskühlung mit einem Überschuß von nitrosen Gasen, so erhält man das Nitrat der o-Diazobenzoesäure (GRIESS, *B.* **9**, 1653). Über Bildung von Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2236) aus Anthranilsäure s. NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938. Anthranilsäure liefert mit Phosphorpentachlorid in Petroläther die Verbindungen $Cl_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (S. 364) und $[(ClOC\cdot C_6H_4\cdot NH)_2OP]_2N\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (S. 365) (UHLFELDER, *B.* **36**, 1824). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure spaltet Anthranilsäure Kohlendioxyd ab (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **136**, 817). Konz. Jodwasserstoffsäure spaltet bei 220° in Anilin, Benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (KWISDA, *M.* **12**, 427).

Durch Kochen von je 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure und Methyljodid bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Ätzkali in absol. Alkohol (FORTMANN, *J. pr.* [2] **47**, 400; **55**, 124) oder durch Kochen von je 1 Mol.-Gew. anthranilsaurem Kalium und Methyljodid in wäßr. Lösung (H. MEYER, *M.* **21**, 930) oder von anthranilsaurem Natrium und Methyljodid in wäßr. Lösung (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3235) entsteht N-Methyl-anthranilsäure (vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79409; *Frdl.* **4**, 1031; G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad erhält man als Hauptprodukt N-Methyl-anthranilsäure, als Nebenprodukt N.N-Dimethyl-anthranilsäure (LAUTH, *Bl.* [3] **9**, 970, 975; vgl. WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 405). SCHIMMEL & Co. (D. R. P. 122568; *C.* **1901** II, 381) erhielten durch

Kochen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Ätzkali oder Ätznatron und 2 Mol.-Gew. Methyljodid N-Methyl-anthranilsäure-methylester. Kocht man Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Ätznatron und 3 Mol.-Gew. Methyljodid in Alkohol, so erhält man ausschließlich N.N-Dimethyl-anthranilsäure (LAUTH, *Bl.* [3] **9**, 971; WI., KA., *B.* **37**, 406). Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Brombenzol, Natriumcarbonat und Wasser in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer im Druckrohr auf 160° (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3238), besser durch Kochen von Anthranilsäure mit Brombenzol und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupfer in Nitrobenzol (GOLDBERG, *B.* **39**, 1691) oder in Gegenwart von Kupferchlorür in Isoamylalkohol (GO., ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931) oder in Gegenwart von Kupferjodür in Isoamylalkohol (GO., D. R. P. 187870; *C.* **1907** II, 1465) erhält man N-Phenyl-anthranilsäure. Anthranilsäure gibt beim Kochen mit Pentamethylendibromid in Methylalkohol N.N'-Pentamethylen-dianthranilsäure (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 857). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. 1.4-Dibrom-benzol und 2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Kupferchlorür und Kupfer in Isoamylalkohol auf 140—150° bildet sich N.N'-p-Phenylen-dianthranilsäure (S. 356) neben N-[4-Brom-phenyl]-anthranilsäure [4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2), S. 328] (UL., MAAG, *B.* **39**, 1694; vgl. GO., UL., D. R. P. 173523). Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 10 g Anthranilsäure mit einer Lösung von 20 g Ätzkali in ca. 200 ccm Wasser und 14 g Chloroform entsteht in sehr geringer Ausbeute eine C-Formyl-anthranilsäure (?) [Amino-formyl-benzoesäure (?)], nachgewiesen als Semicarbazon (Syst. No. 1916) und als Phenylhydrazon (Syst. No. 2065) (ELLIOTT, *Soc.* **77**, 213)[1]).

Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *B.* **32**, 1215; D. R. P. 110386; *C.* **1900** II, 461; WALBAUM, *J. pr.* [2] **59**, 352) oder mit Methylalkohol und Schwefelsäure (WA., *J. pr.* [2] **59**, 352; H. MEYER, *M.* **25**, 1202) erhält man Anthranilsäure-methylester. Beim Kochen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Dimethylsulfat in Eisessig bildet sich N-Methyl-anthranilsäure (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3234). Eben diese entsteht auch beim Schütteln äquimolekularer Mengen von anthranilsaurem Natrium in wäßr. Lösung und Dimethylsulfat unter Kühlung (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 408; HOU., BR., *B.* **39**, 3234), während sich beim Kochen neben etwas N-Methyl-anthranilsäure reichlich N-Methyl-anthranilsäure-methylester bildet (HOU., BR.). Veresterung der Anthranilsäure durch äthylalkoholische Salzsäure: KAILAN, *M.* **27**, 1000. Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit 2-Nitro-benzoesäure, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht Chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3257) (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 530; vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 306). Beim Verschmelzen von Anthranilsäure mit Glycerin und Kaliumhydroxyd bei ca. 220° entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111067; *C.* **1900** II, 549); bei 250—300° entsteht eine Leukoverbindung, die durch Einw. von Luft in Indigo übergeht (B. A. S. F., D. R. P. 105569; *C.* **1900** I, 381). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phloroglucin erhält man das Chinacridinderivat der Formel I (Syst. No. 3636) (NIEMENTOWSKI, *B.* **29**, 78; BACZYŃSKI, NIE., *B.* **52** [1919], 461) neben 1.3-Dioxyacridon (Formel II) (Syst. No. 3240) und dessen Anil (BA., NIE., *B.* **38**, 3009; *C.* **1905** II, 1735).

I. HN CO NH CO OH   II. NH CO OH OH

Anthranilsäure reagiert mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Suspension unter Bildung von Methylendianthranilsäure $CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ (S. 332) (HELLER, D. R. P. 138393; *C.* **1903** I, 372; HE., FIESSELMANN, *A.* **324**, 119). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in wäßriger oder ätherischer Suspension entsteht Anthranilsäureformalid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot O}_{NH\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4278) (Bad. Anilin u. Sodaf., D. R. P. 155628, 158090, 158346; *C.* **1904** II, 1444; **1905** I, 416, 704; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3534). Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in Eisessig erhält man polymere Methylenanthranilsäure (S. 333) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1569). Bei Einw. von Acetaldehyd auf Anthranilsäure bildet sich Äthyliden-anthranilsäure (S. 333) (NIE., ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2811). Beim Erwärmen von salzsaurer Anthranilsäure mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3258) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 943). Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Önanthaldehyd und Anthranilsäure erhält man dimere Önanthylidenanthranilsäure; erhitzt man die Komponenten, bis beim Erkalten ein klares

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielten PASSERINI, BANTI (*G.* **58**, 638) durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kali auf Anthranilsäure bei 60° die N-Formyl-anthranilsäure (S. 336).

Glas resultiert, so entsteht monomere Önanthylidenanthranilsäure; unter nicht näher festgelegten Bedingungen kann man aus Önanthaldehyd und Anthranilsäure auch eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_2N_2$ (?) (S. 317) in sehr geringer Menge erhalten (NIE., OR., *B.* **28**, 2816, 2822). Aus Anthranilsäure und Äthylvinylketon entsteht bei ca. 60° N-[β-Propionyl-äthyl]-anthranilsäure (S. 335) (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 661). Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Cyclohexanon auf 120° Cyclohexylidenanthranilsäure (S. 334), beim Erhitzen auf 220° Tetrahydroacridon (Syst. No. 3185) (TIEDTKE, *B.* **42**, 624). Beim mehrtägigen Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetophenon auf 120—130° entsteht in sehr geringer Menge 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (NIE., *B.* **27**, 1396). Beim Eintragen von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Anthranilsäure in eine heiße konzentrierte Lösung von 1 Mol.-Gew. Glyoxal-Natriumdisulfit erhält man Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) und [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid] $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (S. 358) (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3254). Chinon (Bd. VII, S. 609) kondensiert sich mit Anthranilsäure in alkoh. Lösung zu N-Chinonylanthranilsäure (S. 335) und N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-dianthranilsäure (S. 357) (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 685; ASTRE, *Bl.* [3] **15**, 1025; vgl. SUCHANEK, J. pr. [2] **90** [1914], 479). Beim Kochen von Naphthochinon-(1.2) mit Anthranilsäure in Eisessig bildet sich 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[2-carboxy-anil]-(4) (S. 336) (LAGODZINSKI, HARDINE, *B.* **27**, 3072). Reaktion zwischen Anthranilsäure und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) s. S. 316. Anthranilsäure gibt beim Erwärmen mit Benzoin N-Desyl-anthranilsäure (S. 335) (WĘCKOWICZ, *B.* **41**, 4144).

Anthranilsäure gibt beim Erhitzen mit Ameisensäure N-Formyl-anthranilsäure (E. v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 25). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Formamid auf 120—130° entsteht 4-Oxo-chinazolin-dihydrid (Syst. No. 3568) (NIE., *J. pr.* [2] **51**, 564). Aus Anthranilsäure, Blausäure und Formaldehyd entsteht Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 117924; *C.* **1901** I, 486); Ausführungsformen der Reaktion s. im Artikel Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349). Durch Kochen von Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erhält man „Acetylanthranil" $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* **29**, 529; MOHR, KÖHLER, *B.* **40**, 998 Anm. 3; *J. pr.* [2] **80**, 535), das bei Behandlung mit Wasser in N-Acetyl-anthranilsäure übergeht (JACKSON, *B.* **14**, 886; BO., GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 534; BREDT, HOF, *B.* **33**, 29). N-Acetyl-anthranilsäure entsteht auch durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Anthranilsäure in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482) oder durch Schütteln des Natriumsalzes der Anthranilsäure in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **33**, 786) oder durch Einw. von Acetylchlorid auf anthranilsaures Silber (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetonitril im Druckrohr auf 200° bis 210° entsteht 4-Oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (BO., GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 131, 528). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Chloressigsäure mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 56273; *Frdl.* **3**, 281) unter Zusatz von etwas Soda (HEUMANN, *B.* **23**, 3433), besser durch Einw. der Natriumsalze beider Säuren auf einander in wäßr. Lösung bei gelinder Wärme (B. A. S. F., D. R. P. 127178; *C.* **1902** I, 151) entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure. Dieselbe Verbindung erhält man auch bei Verwendung eines mäßigen Überschusses von Chloressigsäure und Soda beim Kochen in wäßr. Lösung (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 728), neben Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 127178). Letztere Verbindung entsteht ausschließlich, wenn man 2—3 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in neutraler wäßriger Lösung einwirken läßt (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **33**, 3182). Thioessigsäure reagiert mit Anthranilsäure unter Bildung von N-Acetyl-anthranilsäure (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 663). Benzoylchlorid liefert mit Anthranilsäure in gelinder Wärme N-Benzoyl-anthranilsäure (BRÜCKNER, PINI, *A.* **205**, 132). In Pyridinlösung liefert Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in der Kälte „Benzoylanthranil" $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4283) (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 134). Erhitzt man 2-chlor-benzoesaures und anthranilsaures Kalium mit Wasser unter Zusatz von etwas Kupfer oder Kupfersalz im Autoklaven auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 148179; *C.* **1904** I, 412; vgl. ULLMANN, *A.* **355**, 353) oder kocht man 2-chlor-benzoesaures Kalium und Anthranilsäure unter Zusatz von Soda und etwas Kupfer in Isoamylalkohol (ULL.), so erhält man Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2'). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Thiobenzamid auf 160—162° entsteht 4-Oxo-2-phenyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) (PAWLEWSKI, *B.* **36**, 2384). Bei längerem Erhitzen von Anthranilsäure mit Phenylessigsäure oder ihrem Äthylester entsteht etwas 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-benzyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 122; N., Privatmitteilung). Beim Erhitzen gleicher Teile Anthranilsäure und entwässerter Oxalsäure auf 115—135°, zuletzt auf 145—150° bildet sich Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (S. 342) (KRETSCHY, *M.* **5**, 30). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure auf 140° bis 150° erhält man Oxanilid-dicarbonsäure-(2.2'), neben Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(2)

(MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 741, 743). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine kalte konzentrierte wäßrige Lösung von Anthranilsäure entsteht 4-Oxo-2-cyan-chinazolindihydrid (Syst. No. 3696) (GRIESS, *B.* **11**, 1986). Läßt man eine mit Dicyan gesättigte alkoholische Lösung von Anthranilsäure ca. 8 Tage stehen, so resultiert 2-Äthoxy-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3635) (GRIESS, *B.* **2**, 415; **11**, 1988). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure erhält man N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure (S. 344) (v. POLLACK, *M.* **26**, 328). NIEMENTOWSKI (*C.* **1902** II, 122 und Privatmitteilung) erhielt unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen bei dieser Kondensation die Verbindung $\left[C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N:C\text{———————}\end{matrix}\right.\right]_2 CH_2$ (Syst. No. 4146), während beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-[carboxymethyl]-chinazolindihydrid (Syst. No. 3696) entstand. Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) reagiert mit Anthranilsäure in heißem Chloroform unter Bildung von Succinanilsäure-carbonsäure-(2) (S. 344) (AUWERS, *A.* **292**, 191). Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit $^3/_4$ Tln. Anthranilsäure bildet sich Phthalylanthranilsäure $C_6H_4(CO)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3214) (GABRIEL, *B.* **11**, 2261).

Anthranilsäure bindet bei wechselweiser Behandlung mit Kalkmilch und Kohlendioxyd letzteres (SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 432). Anthranilsäure liefert mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) in der Kälte N-Carbäthoxy-anthranilsäure (Isatosäure-exo-äthylester) (S. 345), beim Kochen mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* **22**, 1673, 1674). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium (E. ERDMANN, *B.* **32**, 2164; D. R. P. 110577; *C.* **1900** II, 506). Dampft man die wäßr. Lösung von Anthranilsäure und Kaliumcyanat auf dem Wasserbad ein, so bildet sich 2-Ureido-benzoesäure (S. 345) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **38**, 3561; vgl. GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 371). Beim Schütteln von anthranilsaurem Natrium in wäßr. Lösung mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) erhält man 2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure (PAAL, *B.* **27**, 977). Bei direkter Einw. von mehr als 2 Tln. Phenylisocyanat auf 1 Tl. Anthranilsäure entsteht N.N'-Diphenyl-N-[2-amino-benzoyl]-harnstoff(?) (S. 321) (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 292). Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) reagiert mit salzsaurer Anthranilsäure unter Bildung von O-Äthyl-N.N'-bis-[2-carboxy-phenyl]-isoharnstoff $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (S. 347) (SANDMEYER, *B.* **19**, 2656). Anthranilsäure gibt mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) in heißer wäßriger Lösung N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 345) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 8, 30). Beim Verschmelzen von Harnstoff (Bd. III, S. 42) mit Anthranilsäure entsteht 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 371). Anthranilsäure gibt mit der äquimolekularen Menge Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) bei ca. 180—200° 3-Phenyl-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 131; KUNCKELL, *B.* **43** [1910], 1237). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von S-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) und Anthranilsäure in wäßr. Lösung erhält man N-Guanyl-anthranilsäure (S. 345) (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 491). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Allylthioharnstoff (Bd. IV, S. 211) auf 170—180° entsteht 3-Allyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* **39**, 1733). Analog entsteht mit Phenylthioharnstoff (Bd. XII, S. 388) 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* **38**, 131). Durch Erhitzen von Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) mit Anthranilsäure bis auf 180° entsteht 1-Allyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* **39**, 1734; vgl. ROSSI, *G.* **57** [1927], 625). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) auf 1 Mol.-Gew. eines Alkalisalzes der Anthranilsäure in verd. Alkohol und Sättigen der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kohlendioxyd erhält man 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (Mc COY, *B.* **30**, 1688; *Am.* **21**, 146). Fällt man die Lösung statt mit Kohlendioxyd mit Salzsäure, so erhält man 2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (S. 346) (Mc COY, *Am.* **21**, 147). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Guanidincarbonat (Bd. III, S. 86) entsteht 4-Oxo-2-imino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (KUNCKELL, *B.* **38**, 1214; LEDERER, Dissertation [Rostock 1906], 22, 63). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Glykolsäure (Bd. III, S. 228) bildet sich N-Glykoloyl-anthranilsäure (S. 354) (Höchster Farbw., D. R. P. 153576; *C.* **1904** II, 678). Einw. von Glyoxylsäure auf Anthranilsäure: BÖTTINGER, *Ar.* **233**, 203. Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in Toluol oder bei der Kondensation in wäßr. Lösung bildet sich N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin (S. 355) (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 1191). Beim Kochen von Anthranilsäure mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung entsteht 2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.8) (Syst. No. 3297) (DÖBNER, FETTBACK, *A.* **281**, 2). Bei vorsichtigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Acetessigester (Bd. III, S. 632) entsteht N-Acetoacetyl-anthranilsäure (S. 355) (PELLIZZARI, *G.* **21**, 345). Erhitzt man 50 g Anthranilsäure (1 Mol.-Gew.) mit 70 g Acetessigester (ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew.) 40 Stdn. auf ca. 130° und weitere 40 Stunden auf ca. 160°, so erhält

man als Hauptprodukt eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2$ (S. 317), neben 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3341) (NIEMENTOWSKI, *B.* **27**, 1395, 1398). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetylacetessigester (Bd. III, S. 691) entsteht nur eine Verbindung $C_{26}H_{24}O_5N_2$ (S. 317) (NIE., *B.* **27**, 1402). Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) die Verbindung $C_6H_4<^{CH=\!=N}_{CO\cdot O\cdot OC}>C_6H_4$ (Syst. No. 4298) (SPALLINO, *G.* **37** II, 154). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 674) entstehen je nach den Reaktionsbedingungen 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3344), eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_5N_2$ (S. 317), 1.3.5-Triphenyl-benzol, 2-Oxy-4-anilino-chinolin (Syst. No. 3423) und andere Produkte (NIE., *B.* **38**, 2045; *B.* **40**, 4285). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) über 200° erhält man die Verbindung $C_6H_4<^{CH=\!=N}_{CO\cdot O\cdot OC}>C_6H_4$ (Syst. No. 4298) und Phthalylanthranilsäure $C_6H_4(CO)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3214) (SPALLINO, *G.* **37** II, 152).

Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit der äquimolekularen Menge Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in Xylol entsteht N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure (S. 360) (PAW., *B.* **38**, 1683). Beim Schütteln von Anthranilsäure in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid erhält man N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure und Dibenzolsulfonyldianthranilid

$$\begin{array}{ll} C_6H_5\cdot SO_2\cdot N-C_6H_4 & CO \\ \quad CO-C_6H_4-N\cdot SO_2\cdot C_6H_5 & \end{array}$$

(Syst. No. 3595) (SCHROETER, *B.* **40**, 1615; SCHR., EISLEB, *A.* **367**, 104). Erwärmen von Anthranilsäure mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in verd. Alkohol liefert N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-anthranilsäure (S. 335) (LAGODZINSKI, HARDINE, *B.* **27**, 3073). Reaktion zwischen Anthranilsäure und Naphthochinon-(1.2) s. S. 314.

Durch Kochen von Anthranilsäure mit 4-Brom-anilin und Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupferchlorür erhält man 4′-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931). Beim Stehen äquimolekularer Mengen von MICHLERs Hydrol (Bd. XIII, S. 698) und Anthranilsäure in alkoh. Lösung bildet sich N-[2-Carboxy-phenyl]-leukauramin (S. 357) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 373). Anthranilsäure gibt mit der äquimolekularen Menge 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Benzol ein rotes Additionsprodukt (S. 317) (charakteristische Reaktion) (PAWLEWSKI, *B.* **41**, 2353). Beim Erwärmen von anthranilsaurem Natrium mit salzsaurem Glycinnitril (Bd. IV, S. 344) in wäßr. Lösung bildet sich Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 82). — Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf salzsaure Anthranilsäure in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2236) (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 271).

Reaktion zwischen Anthranilsäure und Bernsteinsäureanhydrid sowie Phthalsäureanhydrid s. S. 315. Reaktion zwischen Anthranilsäure und Paraldehyd s. S. 313. Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phthalimid (Syst. No. 3207) auf 180—190° entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{14}O_3N_2$ (s. bei Phthalimid, Syst. No. 3207) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 26). Kondensation von Anthranilsäure mit Gallocyaninfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 166679; *C.* **1906** I, 620.

Biochemisches Verhalten.

Anthranilsäure besitzt süßen Geschmack (FRITZSCHE, *A.* **39**, 84). Anthranilsäure passiert den Tierkörper unverändert (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 371). Physiologische Wirkung bei Kalt- und Warmblütern: SCHIMMEL & Co., *C.* **1903** I, 1087; HIL.

Verwendung.

Anthranilsäure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen; vgl. darüber: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 86314; *Frdl.* **3**, 614, 617, 620; **4**, 795; Höchster Farbw., D. R. P. 141257; *C.* **1903** I, 1108; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151279; *C.* **1904** I, 1430. — Vgl. ferner die Artikel Anthranilsäure-methylester (S. 317) und Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348)

Analytisches.

Farbreaktionen der Anthranilsäure: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **114**, 1275. Nachweis von Anthranilsäure durch den Geruch des beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit überschüssigem Kaliummethylsulfat entstehenden Methylesters: CASTELLANA, *G.* **36** I, 108. Nachweis durch Bildung eines roten Farbstoffs durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol: ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3469; HESSE, *B.* **36**, 1466. Identifizierung der Anthranilsäure durch Überführung in „Acetylanthranil“ (Syst. No. 4279) mittels Essigsäureanhydrids: MOHR, KÖHLER, *B.* **40**, 998 Anm. 3; *J. pr.* [2] **80**, 535.

Additionelle Verbindung der Anthranilsäure.

Verbindung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_7H_7O_2N + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Benzol (PAWLEWSKI, *B.* **41**, 2353). — Zinnoberrote Nadeln (aus Benzol). F: 180—182°. Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol, sowie bei der Einw. von Ammoniak, Soda, Kalilauge oder Säuren. Gibt bei der Einw. von Acetanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure.

Salze der Anthranilsäure.

$Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Blaßblaugrün, mikrokrystallinisch. Unlöslich in kaltem Wasser (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 137). — $AgC_7H_6O_2N$. Nadeln. In siedendem Wasser löslich (HÜ., PE.). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HÜ., PE.). — $Pb(C_7H_6O_2N)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol (HÜ., PE.).

$C_7H_7O_2N + HCl$. Nadeln. F: 191° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 139), 193—194° (Zers.) (E. FISCHER, *B.* **29**, 2063). — $2C_7H_7O_2N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (HÜ., PE.). — $2C_7H_7O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 125° das Krystallwasser und schmilzt bei 188° (HÜ., PE.). — $C_7H_7O_2N + HNO_3$. Prismen. In siedendem Alkohol leicht löslich (KUBEL, *A.* **102**, 237). — $C_7H_7O_2N + H_3PO_4$. Körnige Krystalle. Wird durch Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — Oxalat $2C_7H_7O_2N + C_2H_2O_4$. Schuppen (KU.). — Pikrate. $2C_7H_7O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Rote wasserfreie Krystalle oder gelbe Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (SUIDA, *B.* **41**, 1910). — $C_7H_7O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelblichbraune Prismen (S.).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Anthranilsäure.

Polymere Methylenanthranilsäure $(C_8H_7O_2N)_x$ s. S. 333.

Verbindung $C_{21}H_{20}O_2N_2$ (?). *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Anthranilsäure und Önanthaldehyd unter nicht näher festgelegten Bedingungen (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2811, 2822). — Strohgelbe Nadeln. F: 243°. Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien, sehr wenig löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2$. *B.* Man erhitzt 50 g Anthranilsäure mit 70 g Acetessigester (Bd. III, S. 632) 40 Stunden auf ca. 130° und weitere 40 Stunden auf ca. 160° (NIE., *B.* **27**, 1399). — Nadeln (aus Eisessig oder Isoamylalkohol). Schmilzt bei 335° unter Schwärzung. Unlöslich. Wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. — $Na_2C_{22}H_{14}O_5N_2 + 9H_2O$. Blätter.

Verbindung $C_{26}H_{24}O_5N_2$. *B.* Bei ca. 100-stdg. Erhitzen von 26 g Anthranilsäure mit 34 g Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) auf 135—175° (NIE., *B.* **27**, 1402). — Gelbe Nadeln. F: 286°. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser; löslich in Alkalien.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_5N_2$. *B.* Entstand einmal in sehr geringer Menge bei 50-stdg. Erhitzen von 192 g Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) mit 137 g Anthranilsäure auf 140—150°, neben anderen Verbindungen (NIE., *B.* **38**, 2045). — Blaßgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 308°. Unlöslich in Wasser, Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, etwas leichter in Aceton, ziemlich in siedendem Eisessig; unlöslich in verd. Mineralsäuren, in konz. Salzsäure und in Ammoniak, löslich in Alkalilaugen.

Funktionelle Derivate der Anthranilsäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

2-Amino-benzoesäure-methylester, Anthranilsäure-methylester $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *V.* und *B.* Kommt in den Jasminblüten in Form einer komplizierten Verbindung vor, welche bei der Enfleurage und bei der Dampfdestillation den Ester abspaltet (HESSE, *Ch. I.* **25**, 1; *B.* **37**, 1457) und findet sich deshalb in dem so gewonnenen Jasminblütenöl (HESSE, *B.* **32**, 2616; **33**, 1590; **34**, 291, 2916; E. ERDMANN, *B.* **34**, 2281; **35**, 27). Findet sich im Orangenblütenöl (Neroliöl) (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899 I**, 1043; WALBAUM, *J. pr.* [2] **59**, 350; E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1213; **34**, 2283) zu 0,6% (HESSE, ZEITSCHEL, *J. pr.* [2] **64**, 250; **66**, 505), im Orangeblütenwasseröl zu 11,1—16% (HESSE, Z., *J. pr.* [2] **64**, 250; **66**, 506), im Orangeblütenpomadenöl zu 9,2% (HESSE, Z., *J. pr.* [2] **64**, 256), im Orangenblütenextraktöl zu 6,5—7,6% (HESSE, Z., *J. pr.* [2] **64**, 250; **66**, 513). Im süßen Orangenschalenöl (SCH. & Co., *C.* **1900** I, 906). Im Bergamottblätteröl (GULLI, *C.* **1902 II**, 1207). Im Tuberosenöl (HESSE, *B.* **36**, 1465). Im Gardeniaöl (PARONE, *C.* **1902** II, 703). — Anthranilsäuremethylester entsteht bei der Reduktion von 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 369) (HELLER, *B.* **39**, 2339). Aus 2-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 372) mit

Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (E. ER., H. ER., D. R. P. 120120; *C.* **1901** I, 1126). Durch Kochen von Anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (WALBAUM, *J. pr.* [2] **59**, 352; E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1215; D. R. P. 110386; *C.* **1900** II, 461). Aus N-Acetyl-anthranilsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder aus N-acetyl-anthranilsaurem Silber durch Kochen mit Methyljodid und Entacetylierung des entstandenen Esters durch Kochen mit Salzsäure (E. ER., H. ER., D. R. P. 113942; *C.* **1900** II, 831). Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Methylalkohol im Druckrohr auf 130—150° (G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **36**, 374; E. ER., *B.* **32**, 2169; FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 883). Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 25 g Isatosäureanhydrid mit der Lösung von 3,5 g Natrium in 100 ccm absol. Methylalkohol und Einw. von Wasser auf das erhaltene Natriumsalz des N-Carboxy-anthranilsäuremethylesters (BREDT, HOF, *B.* **33**, 28). — *Darst.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Anthranilsäure in 5 Vol.-Tln. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, erwärmt 1 Stunde im Wasserbad, destilliert den Methylalkohol ab und übersättigt mit Soda (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). Man läßt 3,5 kg Methylalkohol zu einer Lösung von 13,7 kg Anthranilsäure in der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure fließen, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und gießt auf die berechnete Menge Krystallsoda (H. MEYER, *M.* **25**, 1202).

Flächenreiche Krystalle. Besitzt einen charakteristischen, in der Verdünnung orangeblütenähnlichen Geruch (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). F: 24—25° (W.), 23,5° (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). Kp_{15}: 135,5° (BREDT, HOF); Kp_{14}: 132° (W.); Kp_{12}: 126,2—126,8° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 521). Flüchtig mit Wasserdampf (G. SCHMIDT). D^{26}: 1,163 (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386); $D_4^{19,6}$: 1,16822 (O. SCHMIDT); D^{15}: 1,168 (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich wenig in Wasser (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). Die Lösungen in Alkohol, Äther, äther. Ölen fluorescieren blau (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). n_α^{19}: 1,58435 (O. SCHMIDT). Mol.-Refr.: O. SCHMIDT; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **59**, 510. Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,7 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 579, 598). — Liefert durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3651). Zerfällt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter, sirupöser Phosphorsäure leicht in Kohlendioxyd, Anilin und Dimethyläther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1269). Anthranilsäure-methylester kondensiert sich mit Formaldehyd zu N.N'-Methylen-di-anthranilsäure-dimethylester (S. 332) (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 244; vgl. H. ER., *J. pr.* [2] **63**, 387, 570; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; *C.* **1902** II, 1351; ME., *J. pr.* [2] **65**, 533). Acetaldehyd liefert mit Anthranilsäure-methylester in äther. Lösung N.N'-Äthyliden-di-anthranilsäure-dimethylester (S. 333); bei Gegenwart von Salzsäure reagiert Acetaldehyd mit Anthranilsäure-methylester unter Bildung von β-[2-Carbomethoxy-anilino]-butyraldehyd-[2-carbomethoxy-anil] (S. 357) (ME., *J. pr.* [2] **63**, 258, 261). Anthranilsäure-methylester liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure im Druckrohr auf 130° N-Formyl-anthranilsäure-methylester (S. 336) (ME., *J. pr.* [2] **64**, 81). Bei der Reaktion zwischen Anthranilsäure-methylester mit Ameisensäure-äthylester und Natrium entsteht N-Formyl-anthranilsäure-äthylester, neben N-Formyl-anthranilsäure-methylester (ME., *J. pr.* [2] **64**, 72, 80; vgl. H. ER., *J. pr.* [2] **63**, 386). Anthranilsäure-methylester liefert mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure-methylester (ME., *J. pr.* [2] **64**, 83). Durch Einw. von Essigester und Natrium auf Anthranilsäure-methylester und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) und N.N-Diacetyl-anthranilsäure-methylester (H. ER., *B.* **32**, 3570). Anthranilsäure-methylester reagiert mit Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) unter Bildung von Isatosäure-dimethylester (S. 346) (E. ER., *B.* **32**, 2171). Zur Einw. von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd auf Anthranilsäure-methylester vgl. v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4377. Anthranilsäure-methylester liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl auf dem Wasserbade 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 882). Anthranilsäure-methylester reagiert mit Benzoldiazoniumnitrat in Pyridinlösung unter Bildung von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 2236) (ME., *J. pr.* [2] **63**, 265).

Anthranilsäure-methylester findet Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumenparfüms (H. ER., E. ER., D. R. P. 122290; *C.* **1901** II, 800). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 154871; *C.* **1904** II, 1079.

Anthranilsäure-methylester färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan orange (E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1215). Zum Nachweis von Anthranilsäure-methylester in äther. Ölen versetzt man die äther. Lösung des Öles bei höchstens 0° tropfenweise mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Äther; der Ester scheidet sich als Sulfat aus (HESSE, *B.* **32**, 2616; HESSE, ZEITSCHEL, *B.* **34**, 297). Quantitative Bestimmung des in dem gefällten Sulfat vorhandenen Anthranilsäure-methylesters durch Titration, Verseifung und nochmalige Titration: HESSE, Z., *B.* **34**, 297; **35**, 2355; *J. pr.* [2] **64**, 246 Anm. Quantitative Bestimmung von Anthranilsäure-methylester durch Titration von β-Naphthollösung mit dem diazotierten

Ester: E. ER., *B.* **35**, 24; vgl. HESSE, Z., *B.* **35**, 2355. Auch die Überführung von Anthranilsäure-methylester in 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-chinazolintetrahydrid durch Erhitzen mit Phenylsenföl kann zur quantitativen Bestimmung dienen (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 883).

$C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 178° (Zers.) (E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1215), 178—179° (HESSE, Z., *B.* **34**, 300), 181° (ME., *J. pr.* [2] **63**, 576). Leicht löslich in Wasser; wird von viel Wasser zerlegt (E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1215). — $C_8H_9O_2N + H_2SO_4$. Krystallinisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther (HESSE, Z., *B.* **34**, 297). — Formiat $C_8H_9O_2N + CH_2O_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 58°; in Wasser und Alkohol ziemlich löslich (ME., *J. pr.* [2] **64**, 81). — Pikrat $C_8H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 103,5—104°; ziemlich löslich in Alkohol (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 882). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E. ER., H. ER., *B.* **32**, 1215).

2-Amino-benzoesäure-äthylester, Anthranilsäure-äthylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Anthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 362). Beim Behandeln von Isatosäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 474). Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Einw. von Natriumhypochlorit (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 139218; *C.* **1903** I, 745). — Krystallmasse. Besitzt nur schwachen Geruch (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *B.* **32**, 1216). F: 13°; $Kp_{13,5}$: 136—137° (E. E., H. E.); Kp_{14}: 137,5—138° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 521); Kp: 266—268° (FRÄNKEL, SPIRO, *B.* **28**, 1686). $D_{17,5}^{17,5}$: 1,1219 (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **55**, 556); D_4^{20}: 1,1174 (O. SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 526); $D_4^{20,7}$: 1,11792 (O. SCHM., *B.* **36**, 2476). n_α^{20}: 1,55719; n_D^{20}: 1,56455 (O. SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 525); $n_D^{20,7}$: 1,56487 (O. SCHM., *B.* **36**, 2476). n_γ^{20}: 1,60956 (O. SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 527). Mol.-Refr. und -Dispersion: O. SCHM., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 525, 527; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **59**, 510. Fluoresciert in alkoh. Lösung violett (KAU.). Magnetooptisches Verhalten: KAU. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5\times10^{-12}$ (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 579, 598). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **27**, 1006. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 154871; *C.* **1904** II, 1079. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 170°; sublimiert nicht ganz unzersetzt; unlöslich in Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol; gibt an Wasser alle Salzsäure ab (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 474).

2-Amino-benzoesäure-isobutylester, Anthranilsäure-isobutylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) durch Erwärmen mit der Lösung von Natrium in Isobutylalkohol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29). — Flüssig. Fast geruchlos. $Kp_{13,5}$: 156—157°.

2-Amino-benzoesäure-[d-amyl]-ester, Anthranilsäure-[d-amyl]-ester $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g Anthranilsäure mit ca. 70 g linksdrehendem Amylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (GUYE, BABEL, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 31; *C.* **1899** I, 467). — Kp_{41}: 192—194°; D^{17}: 1,047; n_D: 1,5364 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung): $[\alpha]_D^{17}$: +7,80°; $[\alpha]_D^{35}$: +6,51° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

2-Amino-benzoesäure-isoamylester, Anthranilsäure-isoamylester $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) durch Erwärmen mit der Lösung von Natrium in Isoamylalkohol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29). — Flüssig. Fast geruchlos. $Kp_{13,5}$: 169—170° (B., H.). Kp: 294° (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25**, 793).

2-Amino-benzoesäure-phenylester, Anthranilsäure-phenylester $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit $1^1/_2$ Tln. Phenol auf 180° (G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **36**, 377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Amino-benzoesäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Anthranilsäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechin-mono-[2-amino-benzoat] $C_{13}H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und Brenzcatechin auf 120—140° (v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 22). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Reduziert Silberlösung.

2-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Anthranilsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[2-amino-benzoat] $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Reduktion von Eugenol-[2-nitro-benzoat]

(Bd. IX, S. 373) in Alkohol mit stark saurer Zinnchlorürlösung (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* **1908** I, 185). — Gelblichweiße Platten (aus Eisessig). F: 98—99°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Äther, Benzol, heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin mit blauer Fluorescenz.

2-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester, Anthranilsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{20}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 373) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 170587; *C.* **1906** II, 471). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-bis-[(β-diäthylamino-äthyl)-ester], erhalten aus Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-dialkylestern durch Erhitzen mit β-Diäthylamino-äthylalkohol, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (H. F., D. R. P. 172301; *C.* **1906** II, 472). — Öl. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126° (H. F., D. R. P. 172301), 125—127° (H. F., D. R. P. 170587). Sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 170587).

2-Amino-benzamid, Anthranilsäure-amid $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Isatosäureanhydrid $C_6H_4<{CO—O \atop NH—CO}$ (Syst. No. 4298) mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 475). Aus 2-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 374) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak oder mit Schwefelammonium (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3712). — Blätter (aus Chloroform). F: 108°; destilliert unter schwacher Zersetzung gegen 300° (Ko.). Reichlich löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther, kaum löslich in Benzol (Ko.). Wird von Natronlauge langsam, sehr leicht von Salzsäure verseift (Ko.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* **21**, 328. — Anthranilsäure-amid liefert mit Sulfurylchlorid 3.5-Dichlor-anthranilsäure-amid (S. 367) (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 432). Liefert mit salpetriger Säure das Oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<{CO\cdot NH \atop N=N}$ (Syst. No. 3876) (WEDDIGE, FINGER, *J. pr.* [2] **35**, 262; FI., *J. pr.* [2] **37**, 432). Mit Ameisensäure entstehen N-Formyl-anthranilsäure-amid (S. 336) und [N.N′-Oxymethylen-di-anthranilsäure]-diamid $HO\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (S. 337) (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 213, 217). Anthranilsäure-amid bildet Additionsprodukte mit Oxalsäureestern (KN., *J. pr.* [2] **43**, 230, 231). Gibt mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) [N-Carbäthoxy-anthranilsäure]-amid (S. 346) (ABT, *J. pr.* [2] **39**, 142).

Verbindung mit Oxalsäuredimethylester $2C_7H_8ON_2 + C_2O_4(CH_3)_2$. *B.* Durch Mischen konzentrierter alkoholischer Lösungen von Anthranilsäure-amid und Oxalsäuredimethylester (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 231). — Nädelchen. Schmilzt allmählich zwischen 80—90°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Verbindung mit Oxalsäurediäthylester $2C_7H_8ON_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-amid und Oxalsäurediäthylester in Alkohol (KN., *J. pr.* [2] **43**, 230). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—90°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Chloroform, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Unbeständig.

2-Amino-benzoesäure-methylamid, Anthranilsäure-methylamid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **36**, 150). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol.

2-Amino-benzoesäure-äthylamid, Anthranilsäure-äthylamid $C_9H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und 1 Mol.-Gew. Äthylamin in Alkohol (FINGER, *J. pr.* [2] **37**, 437). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 104° bis 105°.

2-Amino-benzoesäure-anilid, Anthranilsäure-anilid $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 60° (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 476). Durch Reduktion des [2-Nitro-benzoesäure]-anilids (Bd. XII, S. 267) mit Schwefelammonium (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). — Nadeln (aus Benzol). F: 130° (K.), 131° (P., G.). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol (K.; P., G.). — Liefert bei der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung das Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<{CO—N\cdot C_6H_5 \atop N==N}$ (Syst. No. 3876) (P., G.).

2-Amino-benzoesäure-methylanilid, Anthranilsäure-methylanilid $C_{14}H_{14}ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoesäure]-methylanilid (Bd. XII, S. 270) mit Schwefelammonium (PICTET, GONSET, *C.* **1897 I**, 413). — Prismen (aus Benzol). F: 127°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Diazotierung in Salzsäure und Kochen der diazotierten Lösung in N-Methyl-phenanthridon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3187) verwandelt.

CO—N(CH_3)

2-Amino-benzoesäure-o-toluidid, Anthranilsäure-o-toluidid $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) auf dem Wasserbade (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 283). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 104°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

2-Amino-benzoesäure-m-toluidid, Anthranilsäure-m-toluidid $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] **63**, 284). — Nadeln (aus Benzol). F: 118°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

2-Amino-benzoesäure-p-toluidid, Anthranilsäure-p-toluidid $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Toluidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] **63**, 284). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

2-Amino-benzoesäure-asymm.-m-xylidid, Anthranilsäure-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen asymm. m-Xylidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] **63**, 285). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 138°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

2-Amino-benzoesäure-acetalylamid, Anthranilsäure-acetalylamid, [2-Amino-benzamino]-acetal $C_{13}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-acetalylamid (Bd. IX, S. 374) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (LÖB, *B.* **27**, 3094). — Nadeln (aus Ligroin + wenig Äther). F: 80—81°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure die Verbindung $(C_9H_8ON_2)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_9H_8ON_2)_x$. *B.* Man löst 2-Amino-benzoesäure-acetalylamid (s. o.) in 6 Tln. gekühlter Salzsäure (D: 1,19), verdünnt die gelbe Lösung bis zur Entfärbung mit Wasser und erhitzt langsam bis zum Kochen (LÖB, *B.* **27**, 3095). — Amorph. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Löslich in Anilin, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure.

N.N'-Diphenyl-N-[2-amino-benzoyl]-harnstoff (?) [1]) $C_{20}H_{17}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Vermischen von Anthranilsäure mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit wäßr. Äthylendiamin (FINGER, *J. pr.* [2] **48**, 92). — Blättchen (aus Alkohol + Isoamylalkohol). F: 245°. — Gibt mit Kaliumnitrit in saurer Lösung das Äthylen-bis-[oxo-benzo-1.2.3-triazin-dihydrid] $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CO\\ N{=}N \qquad\qquad N{=}N\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 3876).

2-Amino-benzoesäure-[2-amino-anilid], Anthranilsäure-[2-amino-anilid], N-[2-Amino-benzoyl]-o-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 692) mit Zinn und roher Salzsäure (D: 1,16) neben 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1464). — Nadeln (aus Äther). F: 129—130°. Sehr leicht löslich außer in Äther, Ligroin und Wasser. — Geht beim Destillieren in 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol über. — $C_{13}H_{13}ON_3 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln, welche sich in der Mutterlauge in dicke, kompakte Kryställchen umwandeln. Schmilzt bei 201° unter Übergang in salzsaures 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol. — $C_{13}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe prismatische Kryställchen. Färbt sich bei 211° grau, dann schwarz, schmilzt aber noch nicht bei 330°.

---

[1]) Für diese Verbindung kommt wohl auch die Auffassung als 2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(2)-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ in Betracht. Redaktion dieses Handbuches.

2-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-methyl-anilid], Anthranilsäure-[2-amino-4-methyl-anilid], 3-Amino-4-[2-amino-benzamino]-toluol $C_{14}H_{15}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-toluol (Bd. XII, S. 1003) mit Zinn und Salzsäure, neben 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) und Methyl-[2-amino-phenyl]-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4607) (N., *B.* **32**, 1467). — Viereckige Plättchen (aus Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin und Wasser. — Geht bei höherer Temperatur in 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol über. Wird von konz. Salzsäure bei 180° zum kleinen Teil in asymm. o-Toluylendiamin, Anilin und Kohlendioxyd zerlegt, hauptsächlich aber in 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol übergeführt.

$$CH_3\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{NH}{>}C(O)\cdot C_6H_4(NH_2)$$

2-Amino-benzonitril, Anthranilsäure-nitril $C_7H_6N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 374) mit Zinnchlorür und Salzsäure (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 624), zweckmäßig bei einer Temperatur von 20—30° (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1038), von höchstens 45° (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3712). Durch Reduktion von 2-Nitro-benzonitril mit Eisen und Essigsäure oder Salzsäure bei 70° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen (KALLE & Co., D. R. P. 212207; *C.* **1909 II**, 486). Aus 2-Amino-benzaldoxim (S. 24) durch Erhitzen mit Formamid auf 140—150° (GABRIEL, *B.* **36**, 804). Bei der Destillation von 2.4-Dioxo-chinazolin-tetrahydrid $C_6H_4{<}{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3591) über Kalk (neben Ammoniak, Wasser und Anilin) (HASLINGER, *B.* **41**, 1450). — Farblose Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus viel Petroläther). F: 47° (PI., SÄ.), 48—49° (GA.), 49,5° (BO., HAND, *Am. Soc.* **24**, 1039), 50° (REI., GR.), 50—51° (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, *M.* **19**, 636), 54—56° (HAS.). Kp_{777}: 267—268° (GA.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther (BO., HAND, *Am. Soc.* **24**, 1039). — Liefert in saurer Lösung mit Kaliumhypobromitlösung oder mit Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung 3.5-Dibrom-anthranilsäurenitril (S. 372) (BO., HAND, *Am. Soc.* **25**, 937). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Anthranilsäure-amidoxim (s. u.) (PI., SÄ.). Beim Eintragen von Natriumnitrit in die Lösung von Anthranilsäurenitril in sehr verd. Salzsäure entsteht 2.2'-Dicyan-diazoaminobenzol $NC\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CN$ (Syst. No. 2236) (PI., SÄ.). Läßt sich durch Diazotieren in 37%iger Salzsäure mit konz. Natriumnitritlösung und Reduktion der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in 3-Amino-indazol $C_6H_4{<}{}^{C(NH_2)}_{NH}{>}N$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{C(:NH)}_{NH}{>}NH$ (Syst. No. 3567) überführen (REI., GR.). Leitet man Schwefelwasserstoff durch die Lösung von Anthranilsäurenitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak, so entsteht 2-Amino-thiobenzamid (S. 383) (REI., GR.). Anthranilsäurenitril gibt in Aceton mit 40%iger Formaldehydlösung polymeres Methylenanthranilsäurenitril $(CH_2:N\cdot C_6H_4\cdot CN)_x$ (S. 333) (REI., GR.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 4-Oxo-2-methyl-chinazolindihydrid $C_6H_4{<}{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3568) (BO., HAND, *Am. Soc.* **24**, 1041). Bildet beim Erhitzen mit Oxalsäuredimethylester je nach den Versuchsbedingungen N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-oxamid (S. 344) oder [2-Cyan-phenyl]-oxamidsäure-methylester (S. 343) (REI., GR.). — **Hydrochlorid.** Nadeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in heißem Toluol und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, absol. Äther und Aceton (BO., HAND, *Am. Soc.* **24**, 1040). Wird durch Wasser sofort dissoziiert (BO., HA.; GA.).

2-Amino-benzhydroxamsäure, Anthranilsäure-hydroxylamid, N-[2-Amino-benzoyl]-hydroxylamin $C_7H_8O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid $C_6H_4{<}{}^{CO-O}_{NH-CO}$ (Syst. No. 4298) und Hydroxylamin (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 20). — Blättchen (aus Wasser). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

2-Amino-benzamidoxim, Anthranilsäure-amidoxim $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 30 g Anthranilsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit 19,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, und 7,2 g Natrium, gelöst in 110 ccm absol. Alkohol, auf 100°; man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit 110 ccm 10%iger Natronlauge, schüttelt mit Äther aus, sättigt die alkal. Lösung mit CO_2 und schüttelt abermals mit Äther aus (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 625).—

Blättchen (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Natriumnitrit in saurer Lösung das Oximino-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot OH)\cdot NH}_{N=\!=\!=\!=N}$ (Syst. No. 3876). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135° entsteht 5-Methyl-3-[2-acetamino-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C{\lessgtr}^{N-O}_{N=\!=}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4607). — $C_7H_9ON_3 + 2\,HCl$. Nadeln (aus 25%iger Salzsäure). F: 196°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_7H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

2-Amino-benzhydrazid, Anthranilsäure-hydrazid, 2-Amino-benzoylhydrazin $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure-methylester mit 50%iger Hydrazinlösung auf 150° (THODE, *J. pr.* [2] **69**, 92). Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Hydrazinsulfat und Kalilauge (FINGER, *J. pr.* [2] **48**, 93) oder mit Hydrazinhydratlösung in absol. Alkohol (TH.). Neben 3-Amino-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und 50%iger Hydrazinhydratlösung auf 170—190° (KUNCKELL, *B.* **43** [1910], 1238). — Prismen (aus absol. Alkohol); Nadeln (aus Chloroform). F: 120—122° (K.), 121° (FI.), 123° (TH.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich in Benzol und Äther (TH.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen einer mit Wasser verd. alkoh. Lösung N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-hydrazin (s. u.) (TH.; vgl. HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] **118** [1928], 141). Beim Eintragen von Natriumnitrit in die wäßr. Lösung von salzsaurem Anthranilsäurehydrazid bei höchstens 5° entsteht das Oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=N}$ (Syst. No. 3876) (TH.)[1]. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht 3-Amino-4-oxo-chinazolin-dihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot NH_2}_{N=CH}$ (Syst. No. 3568) (TH.). — $C_7H_9ON_3 + 2\,HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (TH.).

2-Amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Anthranilsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthranilsäurehydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (THODE, *J. pr.* [2] **69**, 97). — Nädelchen. F: 195°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich in Wasser und Ligroin.

Acetophenon-[2-amino-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{15}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Aus Acetophenon und Anthranilsäurehydrazid in alkoh. Lösung beim Kochen (TH., *J. pr.* [2] **69**, 99). — Prismatische Platten (aus absol. Alkohol). F: 165°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

Benzophenon-[2-amino-benzoylhydrazon] $C_{20}H_{17}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon und Anthranilsäurehydrazid bei 180° (TH., *J. pr.* [2] **69**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$[2]. *B.* Aus Anthranilsäurehydrazid (s. o.) durch Erhitzen auf 200° oder durch Kochen einer mit Wasser verd. alkoh. Lösung (TH., *J. pr.* [2] **69**, 94). — Prismen (aus Alkohol). F: 206°. — $CuC_{14}H_{12}O_2N_4 + CuSO_4$. Grüne Nädelchen.

2. Derivate der Anthranilsäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen und Oxo-Verbindungen.

2-Methylamino-benzoesäure, N-Methyl-anthranilsäure $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von Anthranilsäure mit Methyljodid in Gegenwart von Alkali (LAUTH, *Bl.* [3] **9**, 970 [vgl. WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 405]; Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79409; *Frdl.* **4**, 1031; FORTMANN, *J. pr.* [2] **47**, 400; **55**, 124; H. MEYER,

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HELLER, SILLER, *J. pr.* [2] **116** [1927], 9.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] **118**, 140.

M. **21**, 930; G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448; HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3235). Durch Methylierung von Anthranilsäure mit Dimethylsulfat (WILLSTÄTTER, KAHN; HOUBEN, BRASSERT). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Methylamin beim Erhitzen in wäßr. Lösung mit Kupferpulver auf 125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145604; *C.* **1903** II, 1098). Durch Kochen von N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure (S. 337) mit $10^0/_0$iger Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1806). Entsteht neben wenig N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-amid beim Erhitzen von N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 363) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 449). — *Darst.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung des anthranilsauren Kaliums mit Methyljodid am Rückflußkühler (H. MEYER). Man löst Anthranilsäure in der berechneten Menge verd. Natronlauge und schüttelt kurze Zeit mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat unter Kühlung (WI., KA.). Man löst 10 g Anthranilsäure in 50 ccm Eisessig, gibt 9,2 g Dimethylsulfat zu, kocht 1 Stde. am Rückflußkühler, läßt 24 Stdn. stehen und fällt durch Zusatz von absol. Äther den letzten Rest der N-Methyl-anthranilsäure aus (HOU., BR.). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 175° (L.), 177° (G. SCHU., FL.), 177,5° (A.-G. f. A.), 178° (H. MEYER), 179° (FO.), 182° (ULL., UZ.). Sublimiert leicht, aber nicht unzersetzt (L.). 1 Tl. löst sich in 500 Tln. kaltem und in 250 Tln. siedendem Wasser (L.). Löslich in Ligroin (Z.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Z.; L.; A.-G. f. A.); die Lösungen fluorescieren blau (A.-G. f. A.; G. SCHU., FL.). Löst sich in Säuren und Alkalien (Z.; L.); die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit blauer Fluorescenz (A.-G. f. A.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°: k_S: $4,6 \times 10^{-6}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung); k_b: $9,4 \times 10^{-13}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 579, 598). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3445. — Zersetzt sich bald oberhalb des Schmelzpunktes (Z.) unter Bildung von Methylanilin (G. SCHU., FL.). Durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 160—170° erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und Methylanilin (WALBAUM, *J. pr.* [2] **62**, 137). Dieselbe Spaltung erfolgt schon beim Versuch, das salzsaure Salz aus Wasser umzukrystallisieren (FO., *J. pr.* [2] **55**, 125). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erfolgt teilweise Entmethylierung (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 718; GO., *M.* **27**, 856, 870). Beim Verschmelzen mit Natriumamid und Ätzkali entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (HÖ. FA., D. R. P. 137208; *C.* **1903** I, 110). Durch Schmelzen der N-Methyl-anthranilsäure mit Kali und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Luft entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (A.-G. f. A., D. R. P. 79409; G. SCHU., FL.). N-Methyl-anthranilsäure liefert mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Bd. X, S. 802) (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2750), in verd. Salzsäure dagegen N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (S. 363) (FO., *J. pr.* [2] **47**, 400; **55**, 126). Wird durch Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung bedeutend leichter verestert als N.N-Dimethyl-anthranilsäure (WI., KA., *B.* **37**, 404, 410, 411). Beim Erhitzen mit Chloranil auf 100—110° entsteht ein Farbstoff der Triphenylmethanreihe (LAUTH; vgl. WI., KA., *B.* **37**, 405). Liefert mit Phenylisocyanat 1-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxo-chinazolin-tetrahydrid (Syst. No. 3591), mit Phenylsenföl 1-Methyl-3-phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolin-tetrahydrid (Syst. No. 3591) (FO., *J. pr.* [2] **55**, 130, 132). — $NaC_8H_8O_2N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G. SCHU., FL., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 353). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 1 H_2O$. Grün (FO., *J. pr.* [2] **55**, 126). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 141° (G. SCHU., FL.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser (G. SCHU., FL.). Schwer löslich in kalter Salzsäure (FO., *J. pr.* [2] **55**, 125).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *V.* Findet sich im Mandarinenöl (aus den Früchten von Citrus madurensis) (WALBAUM, *J. pr.* [2] **62**, 136; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 122568; *C.* **1901** II, 381) in geringer Menge ($1,5^0/_0$) (SCHI. & Co., D. R. P. 122568), im Mandarinenblätter-Öl (CHARABOT, *C. r.* **135**, 580; HESSE, ZEITSCHEL, *C.* **1903** II, 879) zu $50^0/_0$ (CH.), zu $65^0/_0$ (HE., Z.). Änderung des Gehaltes an N-Methyl-anthranilsäure-methylester in dem Öl aus den Blättern und Stielen des Mandarinenbaums während der verschiedenen Stadien der Entwicklung des Baumes: CHARABOT, LALOUE, *C. r.* **137**, 996; *Bl.* [3] **31**, 195; ROURE-BERTRAND fils, *C.* **1904** I, 165. — *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von N-Methyl-anthranilsäure und Stehenlassen in der Kälte (SCHI. & Co., D. R. P. 122568) oder Erwärmen (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448; SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 143). Durch Kochen von N-Methyl-anthranilsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (SCHI. & Co., D. R. P. 122568). Durch Kochen einer alkoh. Lösung von N-methyl-anthranilsaurem Kalium oder von anthranilsaurem Kalium oder von Anthranilsäure-methylester mit Methyljodid (SCHI. & Co., D. R. P. 122568). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium mit Dimethylsulfat (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3235). — Öl von Jasmingeruch (G. SCHU., FL.). Krystallinische Masse (aus Petroläther bei —15°). F: 18,5—19,5° (WA.), 19° (CH.). Kp_{760}: 256° (SCHR., EI.); Kp_{16}: 134—135° (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 203; *Ph. Ch.* **58**, 521); Kp_{15}: 130—131° (WA.); Kp_{13}: 130—131° (SCHI. & Co., D. R. P. 122568), 129° (G. SCHU., FL.), 128° (SCHR., EI.). D^{15}: 1,120 (WA.; SCHI. & Co., D. R. P. 122568); $D_4^{12,3}$: 1,1348 (O. SCHM.). $n_D^{12,3}$: 1,58395 (O. SCHM.).

Molekular-Refraktion: O. SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 525; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **59**, 510. Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3444. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,36\times10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 581, 598). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid bei 95° das jodwasserstoffsaure Salz des N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylesters (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 408). — Physiologische Wirkung: KLEIST, *C.* **1903** I, 1086. — Verwendung zur Herstellung von künstlichem Mandarinenöl: SCHI. & Co., D. R. P. 122568. Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumenparfüms: SCHI. & Co., D. R. P. 125308; *C.* **1901** II, 1192. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 218°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (CUMMING). — Sulfat. Leicht löslich in Wasser (WA.). — $2\,C_9H_{11}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$ (WA.).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 50 g N-Methyl-anthranilsäure in 250 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1645; CUMMING, *C.* **1906** II, 1007). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 447). — Öl von Jasminduft; erstarrt unterhalb 18—20° (C.). F: 39° (V., v. SCHI., SCHR.). Kp: ca. 270° (Z.); Kp_{45}: 172—175° (V., v. SCHI., SCHR.). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (C.). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch Wasser hydrolysiert (C.).

Phenylester $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-isatosäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CO\\ CO - - O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit überschüssigem Phenol (HOUBEN, *B.* **42**, 3194). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Löslich in den meisten organischen Mitteln; die Lösungen fluorescieren stark himmelblau. Schwer löslich in verdünnter, löslich in konz. Salzsäure; wird aus letzterer durch Wasser wieder gefällt. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-phenylester (Bd. X, S. 803).

Amid $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° und zerlegt das gebildete Hydrojodid durch Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **36**, 152; vgl. KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160°; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol; die verdünnten Lösungen fluorescieren blau (W.).

2-Dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 406; vgl. LAUTH, *Bl.* [3] **9**, 971, 975). Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit Wasser in der Siedehitze (W., K., *B.* **37**, 409). — Nadeln (aus siedendem Äther). F: 70° (W., K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther (W., K.). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3442, 3446. N.N-Dimethyl-anthranilsäure ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°: k_S: $2,3\times10^{-9}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des Natriumsalzes); k_b: $2,8\times10^{-13}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 582). Reagiert auf Lackmus schwach sauer (W., K.). Liefert mit Silbernitrat und Platinchloridchlorwasserstoff schwer lösliche Niederschläge, mit Pikrinsäure eine in Wasser ziemlich lösliche Verbindung (W., K.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von Kaliumpermanganat orangegelbe Färbung an (W., K.). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure teilweise entmethyliert (GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 858, 870). Die Veresterung durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff erfolgt viel schwerer als bei N-Methyl-anthranilsäure und bei 4-Dimethylamino-benzoesäure (W., K.). — Zeigt größere Toxizität als 4-Dimethylamino-benzoesäure (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **9**, 471). Wird vom Kaninchen nach interner Darreichung als gepaarte Glykuronsäure im Harn ausgeschieden (HILD.). — Hydrochlorid. F: 192—193° (Zers.) (W., K.). — $C_9H_{11}O_2N + HI$. Prismen. Krystallisiert aus wäßr. Lösung mit 2 Mol. H_2O, die an der Luft vollständig entweichen (W., K.). Krystallisiert wasserfrei aus Alkohol (W., K.). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 175° (L.; W., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther (L.). — $2\,C_9H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100° (W., K.).

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In Form seines Hydrojodids beim Erhitzen des N-Methyl-anthranilsäure-methylesters mit Methyljodid auf 95° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 408). In geringer Menge aus N.N-Dimethyl-anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (W., K., *B.* **37**, 411). Entsteht aus dem 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain (S. 326) durch Erhitzen auf 240—245° (W., K., *B.* **37**, 413). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Krystallisiert nicht beim Abkühlen (W., K.). Kp_{38}: 160—161°;

$Kp_{11,5}$: 130—131° (W., K.). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3442. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,05 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 584, 599). — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zu N.N-Dimethyl-anthranilsäure verseift (W., K.). Addiert Methyljodid unter Bildung von N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-jodmethylat (s. u.) (W., K.); die Reaktion verläuft in äther. Lösung mit äußerster Langsamkeit, größere Ausbeuten erhält man in Alkohol oder in Aceton, fast theoretische nach mehrtägiger Einw. ohne Lösungsmittel bei 40° (C.; vgl. W., K.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystallinische Masse. F: 145—147° (Zers.); leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (C.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HI$. Blättchen und Nadeln. F: 163°; ziemlich schwer löslich; gegen Wasser beständig (W., K.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von N.N-Dimethyl-anthranilsäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) bei Gegenwart von Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 172447; *C.* **1906** II, 472). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; sehr schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 135—137°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-amid mit Methyljodid (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 225). — Nadeln. F: 139—140° (K.). Verseifungsgeschwindigkeit: REID, *Am.* **24**, 400, 411. — $2C_9H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Lanzettförmige Nadeln (K.).

2-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-o-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Trimethyl-o-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N$ (s. u.) entsteht durch Behandeln des N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-jodmethylats (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd und Eindunsten der jod- und silberfreien Lösung im Vakuum; es liefert mit Säuren die Salze $(CH_3)_3N(Ac) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 412). — Salze. Jodid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot I + H_2O$. Vierseitige Prismen. Verliert das Krystallwasser noch nicht bei 100°. 1 Tl. löst sich in ca. 25 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. — Chloroaurat $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Nädelchen. F: 206° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

Anhydrid, 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-o-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$. *B.* s. im vorstehenden Artikel. — Viereckige, stark lichtbrechende Tafeln (aus absol. Alkohol) mit $^1/_2$ Mol. H_2O, das sich äußerst schwer entziehen läßt (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 412). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 224°, die entwässerte bei 227° (W., K., *B.* **37**, 413). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther (W., K., *B.* **37**, 413). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3442. Basische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,8 \times 10^{-13}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-o-benzbetain in 1 Mol.-Gew. Salzsäure) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 585, 599). — Liefert beim Erhitzen auf 240—245° N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester; diese Umlagerung wird durch Wassergehalt sehr beeinträchtigt (W., K., *B.* **37**, 413). Beständig gegen Kaliumpermanganat in kalter schwefelsaurer Lösung (W., K., *B.* **37**, 413). Wird in wäßr. Lösung von Natriumamalgam in Trimethylamin und Benzoesäure gespalten (W., K., *B.* **37**, 1858).

[2-Dimethylamino-benzoesäure-methylester]-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf unverdünnten N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 410) bei 40°; man schüttelt es in sehr verd. Lösung 2—3 Minuten mit feuchtem Silberoxyd bei ca. 0° (CUMMING, *C.* **1906** II, 1007; *Ph. Ch.* **57**, 586). — Sehr starke Base; zersetzt sich in verd. wäßr. Lösung rasch (CUMMING). — Salze. Jodid $C_{11}H_{16}O_2N \cdot I$. Farblose Prismen (aus Wasser). F: 153°; leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (W., K.). — Chloroaurat $C_{11}H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 135—136°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (W., K.).

2-Äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Kalium mit Äthyljodid (H. MEYER, *M.* **21**, 931) oder Äthylbromid (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3237). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Äthylamin beim Erhitzen in wäßr. Lösung mit Kupferpulver auf 125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145604; *C.* **1903** II, 1098). In geringer Menge neben 4-Äthylamino- und 4-Diäthylamino-benzoesäure bei der Einw. von Kohlendioxyd unter Druck bei 220° auf das Reaktionsprodukt aus Äthyljodid, Magnesium und Äthylanilin oder einem Gemisch von Äthylanilin und Diäthylanilin (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4822, 4825). N-Äthyl-anthranilsäure wurde ferner erhalten durch Oxydation von Chinolin-bromäthylat

mit Kaliumpermanganat und Eindampfen der Lösung (CLAUS, ZIEGER, *B.* 16, 1286; vgl. ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 450). Aus 2-Äthyl-3.4-benzo-isoxazolon-(5) $C_6H_4<\overset{CO}{N(C_2H_5)}>O$ (Syst. No. 4278) mit Zink und heißer Schwefelsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2324). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 152—153° (H. MEY.; Hö. Fa.; BA., P.). Die ätherische und noch mehr die alkoholische Lösung fluorescieren stark blau (BA., P.; HOU., FR.). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 857, 870.

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5.NH.C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure und entwässertem Methylalkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, VON SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* 34, 1645). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{45}: 148—150°.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der N-Äthyl-anthranilsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (HOUBEN, *B.* 42, 3195). — Fast farbloses Öl. Kp_{11}: 142°; Kp_{16}: 150—151°.

Amid $C_9H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäureamid mit Äthyljodid in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° und Zerlegen des entstandenen Hydrojodids mit Ammoniak (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 441). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 128—129°.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g Anthranilsäurenitril mit 13 g Äthyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140°, neben etwas N.N-Diäthyl-anthranilsäure-nitril (FRIEDLÄNDER, *M.* 19, 637). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

2-Methyläthylamino-benzoesäure-methylester, N-Methyl-N-äthyl-anthranilsäure-methylester $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)(CH_3)N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-anthranilsäure-methylester mit Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 95° (HOUBEN, *B.* 42, 3192). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{16}: 142—143°.

2-Diäthylamino-benzoesäure, N.N-Diäthyl-anthranilsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Anthranilsäure und Äthyljodid; man zerlegt es durch Silberoxyd (H. MEYER, *M.* 25, 488). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 120° bis 121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol. Bildet keine Salze mit Basen (M.). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 858, 870. — Hydrochlorid. F: 172° (Zers.) (M.). — Hydrojodid. F: 160° (Zers.) (M.). — Perjodid. Schwarzviolette Kryställchen (M.).

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben N-Äthyl-anthranilsäure-nitril bei 7-stdg. Erhitzen von 10 g Anthranilsäure-nitril mit 13 g Äthyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (FRIEDLÄNDER, *M.* 19, 638). — Flüssig. Kp_{95}: 165—175°. — Reagiert nicht mit salpetriger Säure und nicht mit Diazoverbindungen.

2-Propylamino-benzoesäure, N-Propyl-anthranilsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Kalium mit Propyljodid (H. MEYER, *M.* 21, 931). — Nadeln. F: 110°.

2-Isobutylamino-benzoesäure, N-Isobutyl-anthranilsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung (H. M., *M.* 21, 932). — Nadeln. F: 84°.

2-Isoamylamino-benzoesäure, N-Isoamyl-anthranilsäure $C_{12}H_{17}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* analog den beiden vorangehenden Verbindungen (H. M., *M.* 21, 932). — Nadeln. F: 68—70°.

2-Allylamino-benzoesäure, N-Allyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Anthranilsäure, Kaliumcarbonat, Wasser und Allylchlorid (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 39, 3239). — Blätter (aus Alkohol durch Wasser). F: 115°.

2-Anilino-benzoesäure, N-Phenyl-anthranilsäure, Diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) oder aus 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung mit Anilin in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* 1903 II, 1097). Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von etwas Kupfer (ULLMANN, *B.* 36, 2383) oder zweckmäßiger in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferoxyd (ULL., DIETERLE, *A.* 355, 322). Beim Kochen von Anthranilsäure mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer in Nitrobenzol-Lösung (GOLDBERG, *B.* 39, 1691), oder in Gegenwart von Kupferchlorür bezw. Kupferjodür in Isoamylalkohol (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* 1906 II, 931; Go., D. R. P. 187870; *C.* 1907 II, 1465), weniger gut beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Brombenzol und Natriumcarbonat in Gegenwart von etwas Kupfer in Wasser im Druckrohr auf 160° (HOUBEN,

Brassert, *B.* **39**, 3238). Durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf N-Nitroso-N-phenyl-anthranilsäure (S. 364), erhalten aus 1-Phenyl-3-oxo-indiazen-dihydrid-(1.2) $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{N(C_6H_5)}{}}>NH$ (Syst. No. 3567) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (König, Reissert, *B.* **32**, 790; R., *B.* **32**, 1161). Man versetzt eine 20—25° warme Lösung von 10 g 5-Amino-2-anilino-benzoesäure-hydrochlorid (S. 449) in 100 ccm 50%igem Alkohol und 10 ccm roher Salzsäure mit 32 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung und gießt die erhaltene Diazolösung in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 ccm roher Salzsäure (Graebe, Lagodzinski, *B.* **25**, 1734; *A.* **276**, 43). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 181° (korr.) (Gr., La.), 183—184° (Hö. Fa.), 184° (Ull., Die.; Hou., Br.). Leicht löslich in heißem Alkohol (Gr., La.; Hö. Fa.), unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser (Hö. Fa.), Äther und heißem Benzol (Kö., Rei.). — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) (Gr., La.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Acridon (Syst. No. 3187) (Gr., La.). Liefert nach den üblichen Methoden weder einen Ester noch das Säurechlorid; mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid entsteht neben anderen Produkten Acridon (Schroeter, Eisleb, *A.* **367**, 144). Gibt mit Jodbenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in siedendem Nitrobenzol N.N-Diphenyl-anthranilsäure (S. 330), mit 4-Jod-toluol unter gleichen Bedingungen die N-Phenyl-N-p-tolyl-anthranilsäure (S. 330) (Goldberg, Nimerovsky, *B.* **40**, 2449). — $AgC_{13}H_{10}O_2N$. Weißer Niederschlag (Kö., Rei.).

2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 3 g 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) in 5 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,1 g Kupfer (Ullmann, Tedesco, *A.* **355**, 336). — Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 3-Chlor-anilin in Isoamylalkohol bei Gegenwart von Kupfer (U., T., *A.* **355**, 337). — Nadeln (aus Benzol). F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

4'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 3 g 4-Chlor-anilin in 5 g Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,05 g Kupfer (U., T., *A.* **355**, 339). — Nadeln. F: 177°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Äther, Benzol und Alkohol.

2'.4'-Dichlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 7,5 g 2.4-Dichlor-anilin in 12 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,1 g Kupfer (U., T., *A.* **355**, 340). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, leicht in heißem Eisessig.

4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben N.N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure (S. 356) bei 3½-stdg. Erhitzen von Anthranilsäure und p-Dibrom-benzol (Bd. V, S. 211) in Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, etwas Kupferchlorür und Kupfer auf 140—150° (Ullmann, Maag, *B.* **39**, 1694). Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupfer (U., T., *A.* **355**, 341). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 185° (U., T.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig (U., M.; U., T.). — Geht bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in 2-Brom-acridon (Syst. No. 3187) über (U., T.). Gibt mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferchlorür in Isoamylalkohol N.N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure (U., M.).

2'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 7 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit 21 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) bei Gegenwart von 0,2 g Kupferacetat und von Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol (U., Bader, *A.* **355**, 327). Beim Kochen von 5 g Anthranilsäure und 5 g 2-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) bei Gegenwart von 5 g Kaliumcarbonat und 0,05 g Kupfer in 5 ccm Isoamylalkohol (U., B.). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 219°. Sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt.

3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure und 3-Nitro-anilin in heißem Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer (U., *B.* **36**, 2384), besser durch Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 3 g 3-Nitro-anilin in 7 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupfer (U., B., *A.* **355**, 330). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure braun, dann grün (U., B.).

4'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit 4-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 248) in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer in Nitrobenzol (GOLDBERG, *B.* **39**, 1692) oder Isoamylalkohol (G., ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931). Bei der Einw. von 4-Chlor-1-nitro-benzol auf Anthranilsäure in Gegenwart von Kupferjodür und Kaliumcarbonat in der Wärme (G., D. R. P. 185663; *C.* **1907** II, 957). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und in Wasser (G., U.). — Kaliumsalz. Rote Nadeln (G., U.).

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Alkohol bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (JOURDAN, *B.* **18**, 1448; SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 114). Beim Behandeln von Anthranilsäure mit p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, D. R. P. 194951; *C.* **1908** I, 1115). — Gelbe Nadeln (aus essigsäurehaltigem Alkohol oder aus Eisessig + Phenol). F: 262° (U.), 262—264° (J.), 264° (SCH., EI.). Sehr wenig löslich in den meisten Solvenzien; leicht löslich in Phenol (SCH., EI.). — Liefert mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2.4-Diamino-acridon (Syst. No. 3427) (J.). Gibt mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70—80° 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) (SCH., EI.), das durch Erhitzen der Lösung mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4798) oder mit Phosphoroxychlorid (SCH., EI.) in 2.4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) übergeht. — Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich (J.). — Natriumsalz. Rote Nadeln (U.). — $Ba(C_{13}H_8O_6N_3)_2$. Dunkelzinnoberroter krystallinischer Niederschlag (J.).

4'-Chlor-2'.6'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) in Alkohol in Gegenwart von so viel Ammoniak, als zur Neutralisation erforderlich (JOURDAN, *B.* **18**, 1454). — Rubinrote Prismen mit grünlichem Flächenschimmer (aus Eisessig). F: 254° bis 256°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

2-Pikrylamino-benzoesäure, N-Pikryl-anthranilsäure, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Anthranilsäure mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 431), in Gegenwart von Ammoniak (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 118). — Gelbbraune Nädelchen. F: 271—272° (W.; SCH., EI.). Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser (SCH., EI.). Löst sich tiefrot in Alkalien (W.).

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) durch Lösen in heißem Alkohol (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 115). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164—166°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2-Pikrylamino-benzoesäure-äthylester, N-Pikryl-anthranilsäure-äthylester, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{12}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) durch Digerieren mit Alkohol (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 120). — Gelbe Nadeln. F: 169°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{13}H_8O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70—80° (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 114). — Orangefarbige Krystalle (aus Toluol). F: 179° (Zers.) (SCH., EI.). Löslich in heißem Benzol, Toluol, Chloroform, Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (SCH., EI.). — Liefert durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Pyridins die Verbindung

$$\begin{array}{l}(O_2N)_2C_6H_3\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO \\ \qquad\qquad CO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{array}$$

(Syst. No. 3595) (SCH., EI.). Läßt sich durch Erhitzen der Benzollösung mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4798) oder mit Phosphoroxychlorid (SCH., EI.) in 2.4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) überführen.

2-Pikrylamino-benzoylchlorid, N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{13}H_7O_7N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus N-Pikryl-anthranilsäure (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70° (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 119). — Gelbe Nadeln (aus viel Toluol). F: 224—225° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol 2.4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187).

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. o.) durch konzentriertes wäßriges Ammoniak (SCH., EI., *A.* **367**, 117). Aus der Verbindung

$$\begin{array}{l}(O_2N)_2C_6H_3\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO \\ \qquad\qquad CO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot C_6H_3(NO_2)_2\end{array}$$

(Syst. No. 3595) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak

im Druckrohr auf 100° (SCH., EI.). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig), die beim Waschen mit Alkohol rot werden. F: 248°.

2-Pikrylamino-benzamid, N-Pikryl-anthranilsäure-amid, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_9O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid (S. 329) durch Digerieren mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (SCH., EI., *A.* **367**, 120). — Tiefrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

2-Diphenylamino-benzoesäure, N.N-Diphenyl-anthranilsäure, Triphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-anthranilsäure (S. 327) mit Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupfer in Nitrobenzollösung (GOLDBERG, NIMEROVSKY, *B.* **40**, 2449). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig), F: 208° (korr.). Löslich in siedendem Eisessig und Toluol. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, durch Zufügen von wenig Salpetersäure in Grün übergehender Farbe. Die erwärmte schwefelsaure Lösung gibt mit Salpetersäure eine blutrote Färbung. — Geht beim Erhitzen oberhalb 200° in Triphenylamin (Bd. XII, S. 181) über. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade N-Phenyl-acridon (Syst. No. 3187).

2-o-Toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-anthranilsäure, 2-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt 1 g 5-Amino-2-o-toluidino-benzoesäure-hydrochlorid (S. 449), gelöst in 10 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Salzsäure bei 20° mit der konz. Lösung von 0,26 g Natriumnitrit und trägt die Lösung in 8 ccm einer Lösung von 100 g Zinnchlorür in 150 ccm roher Salzsäure ein (LOCHER, *A.* **279**, 277). Durch Eintragen von etwas Kupferpulver in eine siedende Lösung von 2-Chlor-benzoesäure in o-Toluidin (ULLMANN, *B.* **36**, 2384) oder durch 2-stdg. Kochen von 2 g 2-Chlor-benzoesäure mit 8 g o-Toluidin in Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Kupfer (U., BADER, *A.* **355**, 323). Entsteht auch durch Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit o-Toluidin in wäßr. Lösung bei Anwesenheit von etwas Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 179° (L.), 185° (U.; U., B.), 188—189° (H. F.). Reichlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin; unlöslich in verd. Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Salpetersäure violett gefärbt (U., B.). — Liefert beim Erhitzen auf 230—250° 2-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 787) (U., B.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 4-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) (L.). — $AgC_{14}H_{12}O_2N$. Weiße Fällung (L.).

2-m-Toluidino-benzoesäure, N-m-Tolyl-anthranilsäure, 3'-Methyl-diphenyl-amin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit m-Toluidin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer-pulver (ULLMANN, BADER, *A.* **355**, 324). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in der Wärme in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen gelb und fluoresciert dann grün. — Liefert bei der Destillation 3-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 857).

2-p-Toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-anthranilsäure, 4'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-p-toluidino-benzoesäure (S. 449) durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Zinn-chlorür in stark salzsaurer Lösung (KAHN, *A.* **279**, 272). Durch Kochen von 8 g p-Toluidin mit 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von 1 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Kupfer (ULLMANN, BADER, *A.* **355**, 325). Entsteht auch durch Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium und p-Toluidin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Kupfer (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5° (korr.) (K.), 191—192° (H. F.), 196° (U., B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther (U., B.). — Liefert beim Erhitzen 4-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 905) (U., B.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) (K.). — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.).

2-[Phenyl-p-toluidino]-benzoesäure, N-Phenyl-N-p-tolyl-anthranilsäure, 4'-Methyl-triphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-anthranilsäure (S. 327) mit 4-Jod-toluol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in Nitrobenzollösung (GOLDBERG, NIMEROVSKY, *B.* **40**, 2452). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 175° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

2-Benzylamino-benzoesäure, N-Benzyl-anthranilsäure $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Benzoesäure und 2-[Formylbenzylamino]-benzoesäure (S. 337) durch Erwärmen einer verdünnten wäßrigen Lösung von Chinolin-chlorbenzylat (Syst. No. 3077) mit Kaliumpermanganat und Eindampfen des Filtrats (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* **16**, 1285). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Benzylchlorid in Toluol (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 593) oder in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz kleiner

Marmorstückchen (HENZE, *B.* **32**, 3059) oder in wäßr. Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3237). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 173° (HOU., BR.), 174—176° (P.), 176° (C., G.; HE.). — Hydrochlorid. Tafeln F: 104—106° (C., G.). — $2 C_{14}H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 158° (C., G.).

2-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[2-Nitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von Anthranilsäure und 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) in Alkohol (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 594). — Goldgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 205—206°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig, kaum löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin.

2-[4-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[4-Nitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Nitrobenzylchlorid durch Erhitzen in Toluol (P., *B.* **37**, 594) oder in Wasser unter Zusatz von Kaliumcarbonat (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3237). — Krystalle (aus Aceton). F: 208—210° (P.), 214° (HOU., BR.).

2-[asymm.-m-Xylidino]-benzoesäure, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-anthranilsäure, 2.4-Dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium (Bd. IX, S. 334) mit 20 g asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) auf 190—200° in Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Kupferchlorür oder Kupfer (ULLMANN, BADER, *A.* **355**, 326). Aus 5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 449) durch Diazotierung und Behandeln der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung (KAUFMANN, *A.* **279**, 284). — Nadeln (aus Benzol oder 50%/₀igem Alkohol). F: 182° (K.), 187° (U., B.). Leicht löslich in Äther und Alkohol (K.; U., B.). — Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,8) entsteht 2.4-Dimethyl-acridon (Syst. No. 3187) (K.). — $AgC_{15}H_{14}O_2N$ (K.).

2-α-Naphthylamino-benzoesäure, N-α-Naphthyl-anthranilsäure $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von anthranilsaurem Natrium mit α-Brom-naphthalin (Bd. V, S. 547) und Wasser bei Gegenwart von etwas Kupfer im Druckrohr auf 145° (HOUBEN, BRASSERT, *B.* **39**, 3239). Durch Erhitzen von 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 5 g α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in 15 ccm Isoamylalkohol in Gegenwart von 1,3 g Kaliumcarbonat und 0,1 g Kupfer (ULLMANN, RASETTI, *A.* **355**, **348**). Beim Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit α-Naphthylamin und Wasser in Gegenwart von etwas Kupfer (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 204—206° (HOU., BR.), 205° bis 206° (Hö. F.), 208° (U., R.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig (U., R.; Hö. F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb und fluoresciert dann blaugrün (U., R.).

2-β-Naphthylamino-benzoesäure, N-β-Naphthyl-anthranilsäure $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), Anthranilsäure und Natriumdisulfit durch Erhitzen auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 279). Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer (ULLMANN, RASETTI, *A.* **355**, 350). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit β-Naphthylamin in Gegenwart von metallischem Kupfer im geschlossenen Gefäß auf etwa 120—125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; *C.* **1903** II, 1097). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 208° (B., S.), 208—209° (H. F.), 212° (U., R.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in heißem Benzol, Alkohol und Aceton (U., R.).

2-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure, N-[β-Oxy-äthyl]-anthranilsäure $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus anthranilsaurem Natrium und Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 163043; *C.* **1905** II, 1062). — Nadeln (aus Benzol). F: 143°. — Bei der Alkalischmelze entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (B. A. S. F., D. R. P. 171172; *C.* **1906** II, 386).

2'-Oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 7 g 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in 25 ccm Isoamylalkohol in Gegenwart von 0,1 g Kupfer beim Kochen (ULLMANN, KIPPER, *A.* **355**, 342). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol und Benzol in der Kälte, sehr leicht in der Siedehitze.

2-o-Anisidino-benzoesäure, 2'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und

o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., *A.* **355**, 343). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Erhitzen auf 240—260° in 2-Methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 366) über.

2-m-Anisidino-benzoesäure, 3'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und m-Anisidin (Bd. XIII, S. 404) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., *A.* **355**, 345). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol.

2-p-Phenetidino-benzoesäure, 4'-Äthoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., *A.* **355**, 346). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 209°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig.

2-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzylamino]-benzoesäure, N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der benzolischen Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und Anthranilsäure (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 194). — Krystalle (aus Methylalkohol + Benzol). F: 175° bis 178°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol (mit blauer Fluorescenz), ziemlich löslich in heißem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Verbindung aus Anthranilsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure („ω-Sulfomethylanthranilsäure") $C_8H_9O_5NS = (HO_3S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht, wenn man anthranilsaures Natrium in wäßr. Lösung unter Eiskühlung mit Formaldehyd behandelt, die Lösung mit Salzsäure fällt und auf das Reaktionsprodukt (F: 165°) Natriumdisulfit bei 80—90° einwirken läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315). Das neutrale Natriumsalz entsteht beim Eintragen von N.N'-Methylen-di-anthranilsäure (s. u.) in eine 80—90° warme Natriumsulfit-Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). Das neutrale bezw. saure Natriumsalz entsteht durch Einw. von Natriumsulfit bezw. Natriumdisulfit auf Anthranilsäureformalid $C_6H_4 \langle {NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot O}$ (Syst. No. 4278) (B. A. S. F., D. R. P. 155628; *C.* **1904** II, 1444; vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3535). — Die freie Säure krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallblättern; F: 195° (B. A. S. F., D. R. P. 132621). — Gibt mit wäßr. Cyankaliumlösung N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) (B. A. S. F., D. R. P. 132621). — Saures Natriumsalz. Gelblichweiße Nadeln oder Blättchen (B. A. S. F., D. R. P. 156760).

N.N'-Methylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Methylen-di-anthranilsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. fein gepulverter, mit Alkohol angerührter Anthranilsäure und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in 40%iger wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 122; HELLER, D. R. P. 138393; *C.* **1903** I, 372; BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 50). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 158° (Gasentw.); sehr wenig löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig, leicht in Alkohol (H., F.). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren Formaldehyd ab (B., R.). Geht beim Erhitzen mit Eisessig, beim Kochen mit einer Lösung von Natriumacetat sowie bei längerem Stehen mit Soda- oder Alkalilösung in eine komplexe, in Sodalösung und beim Erwärmen in Säuren lösliche Verbindung über (H., F.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1908) (H., F.). Methylendianthranilsäure gibt mit Natriumsulfitlösung Anthranilsäure und neutrales „ω-sulfomethylanthranilsaures" Natrium (s. o.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; *C.* **1905** I, 312). Bei Einw. von Cyankaliumlösung entsteht schon in der Kälte N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) (H., F.). Gibt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser das saure Natriumsalz der Acetylanthranilsäure $NaC_9H_8O_3N + C_9H_9O_3N$ (H., F.; H., *B.* **49** [1916], 524). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht „Benzoylanthranil" (Syst. No. 4283) (H., F.).

Dimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und Formaldehyd mit oder ohne Gegenwart von Alkohol (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 244; **65**, 533; vgl. H. ERDMANN, *J. pr.* [2] **63**, 387, 569; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; *C.* **1902** II, 1351). — Krystalle (aus Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). Wird beim Reiben stark elektrisch (M., *J. pr.* [2] **65**, 535; E.). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 116—118°, rasch erhitzt gegen 120° (M., *J. pr.* [2] **65**, 533). Kp: 280° (Zers.) (M., *J. pr.*

[2] **63**, 244). Die Lösungen fluorescieren blau (M., *J. pr.* [2] **63**, 244). — Spaltet bei 100° allmählich Formaldehyd ab (M., *J. pr.* [2] **63**, 244). Wäßr. Natronlauge verändert nicht; siedende alkoholische liefert Anthranilsäure (M., *J. pr.* [2] **63**, 247). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140° entstehen Anthranilsäure-methylester und Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) (M., *J. pr.* [2] **63**, 246). Methylendianthranilsäure-dimethylester liefert mit Chlorwasserstoff in trocknem Äther Anthranilsäuremethylester-hydrochlorid (M., *J. pr.* [2] **63**, 246). Wird von 15%iger wäßr. Salzsäure bei kurzem Erwärmen zu 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (Syst. No. 1908) umgelagert (M., *J. pr.* [2] **63**, 248).

Anthranilsäureformalid $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH_2\\ CO\cdot O\end{smallmatrix}$ s. Syst. No. 4278.

Polymere 2-Methylenamino-benzoesäure, polymere Methylenanthranilsäure $(C_8H_7O_2N)_x = (CH_2:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_x$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure in Eisessig mit Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) (Houben, Arnold, *B.* **41**, 1569). — Goldgelbes Pulver (aus wenig kaltem Pyridin durch absol. Äther); färbt sich bei 190° dunkel; geht bei 210° in eine rotbraune, undurchsichtige Flüssigkeit über. Löslich in Ameisensäure und Essigsäure, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Amylalkohol, so gut wie unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Löslich in Basen und Mineralsäuren. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Cyankalium wenig N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349).

Polymeres 2-Methylenamino-benzonitril, polymeres Methylenanthranilsäure-nitril $(C_8H_6N_2)_x = (CH_2:N\cdot C_6H_4\cdot CN)_x$. *B.* Aus Anthranilsäure-nitril (S. 322) in Aceton mit 40%iger Formaldehydlösung (Reissert, Grube, *B.* **42**, 3712). — Nadeln (aus Aceton). F: 211—212°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther. — Wird durch Eisessig zersetzt.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure („Chloraldianthranilsäure") $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei Einw. von Chloral auf 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure (Niementowski, *B.* **35**, 3898), vorteilhaft in siedendem Benzol (Wheeler, Dickson, *Am. Soc.* **30**, 140). — Krystallpulver (aus Äther durch Ligroin gefällt). F: 165° (N.; Wh., D.). Löslich in Alkohol, siedendem Äther, Alkalilauge und Ammoniak, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (N.). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt (N.). Konzentrierte Salpetersäure liefert N-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-3.5-dinitro-anthranilsäure (S. 382) (N.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) (Wh., D.). Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-anthranilsäure (Wh., *Am. Soc.* **31**, 567).

N.N'-Äthyliden-bis-[2-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Äthyliden-di-anthranilsäure-dimethylester $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und Acetaldehyd in Äther oder Alkohol (Mehner, *J. pr.* [2] **63**, 258). — Blau fluorescierende Krystalle. F: 130—131°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, heißem Ligroin, wenig löslich in Äther, in Wasser unlöslich. — Zersetzt sich beim Stehen. Wird von alkoholischer oder wäßriger oder benzolischer Salzsäure unter Bildung von Anthranilsäure-methylester gespalten. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht N-Benzoyl-anthranilsäure-methylester (S. 341).

2-Äthylidenamino-benzoesäure, Äthyliden-anthranilsäure $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Verreiben unter Kühlung von Anthranilsäure und Acetaldehyd (Niementowski, Orzechowski, *B.* **28**, 2811). — Krystalle (aus Äther) die zwischen 100 und 140° schmolzen. Zersetzt sich schon bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther in die Komponenten.

2-[β.β.β-Trichlor-äthylidenamino]-benzoesäure, [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure („Chloralanthranilsäure") $C_9H_6O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Anthranilsäure und Chloral in siedendem Benzol (Wheeler, Dickson, *Am. Soc.* **30**, 140; vgl. Niementowski, Orzechowski, *B.* **28**, 2812). — Tafeln (aus Äther oder Benzol). Rhombisch(?) (Fock, *B.* **28**, 2812; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 513). F: 152° (N., O.; Wh., D.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien namentlich beim Kochen (N., O.). — Zerfällt beim Behandeln mit Säuren und Alkalien oder mit siedendem Wasser in Anthranilsäure und Chloroform (N., O.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-anthranilsäure (Wh., *Am. Soc.* **31**, 567). Bei der Einw. von Cyankalium und Wasser entsteht N-Dichloracetyl-anthranilsäure (S. 338) (Gärtner, *A.* **336**, 236). Mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in Alkohol entsteht 2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-phenylhydrazid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2048); analog entsteht mit salzsaurem Semicarbazid 1-[2-Carboxy-phenyliminoacetyl]-semicarbazid (S. 355) (G., *A.* **332**, 233, 243).

2-Propylidenamino-benzoesäure, Propyliden-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd bei gewöhn-

licher Temperatur (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2813). — Gelbes Pulver. F: 115°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien mit blauer Fluorescenz; unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. — Bei längerem Erhitzen auf 100° entstehen 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3260) und α-Methyl-β-äthyl-acrolein-[2-carboxy-anil] (s. u.).

2-Isopropylidenamino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, Isopropyliden-anthranilsäure-isopropylidenhydrazid $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Auflösen von Anthranilsäure-hydrazid (S. 323) in überschüssigem Aceton (THODE, *J. pr.* [2] **69**, 98). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aceton.

2-Önanthylidenamino-benzoesäure, Önanthyliden-anthranilsäure $C_{14}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Önanthaldehyd (Bd. I, S. 695) bis zum Schmelzen (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2817). Bei längerem Erhitzen der dimeren Önanthylidenanthranilsäure (s. u.) auf ca. 183° (N., O.). — Krystalle (aus Äther). F: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Viel leichter löslich in organischen Solvenzien als die dimere Verbindung. — Zerfällt bei 30-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 200° unter Bildung von 4-Oxy-3-n-amyl-chinolin (Syst. No. 3114). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge entsteht 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3261). Diese entsteht ferner aus Önanthylidenanthranilsäure beim Erwärmen mit Önanthaldehyd oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Dimere Önanthylidenanthranilsäure $C_{28}H_{38}O_4N_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Önanthaldehyd; man erwärmt schließlich gelinde (N., O., *B.* **28**, 2816). — Nadeln (aus Äther). F: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Solvenzien. Unlöslich in kalten Mineralsäuren, sehr leicht löslich in Alkalien. Geht bei längerem Erhitzen auf etwa 183° in Önanthylidenanthranilsäure über.

Verbindung $C_{21}H_{20}O_2N_2$(?) aus Anthranilsäure und Önanthaldehyd s. S. 317.

2-[β-Methyl-β-pentenylidenamino]-benzoesäure, [β-Methyl-β-pentenyliden]-anthranilsäure, α-Methyl-β-äthyl-acrolein-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3260) beim Erhitzen von Propylidenanthranilsäure (S. 333) auf 100° (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2814). — Nicht rein erhalten. Bernsteingelbe Masse (aus Äther). Erweicht bei 100° und zersetzt sich gegen 105°. — Liefert beim Erhitzen 3-Methyl-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3081).

2-Cyclohexylidenamino-benzoesäure, Cyclohexylidenanthranilsäure $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_{10}:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure und Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) auf 120° (TIEDTKE, *B.* **42**, 624). — Krystalle (aus Benzol). F: 142—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Zersetzt sich schon bei kurzem Liegen. Liefert beim Erhitzen auf 220° 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon (Syst. No. 3185), Kohlendioxyd, Anilin und Cyclohexanon.

2-Benzalamino-benzoesäure, Benzalanthranilsäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus trockner Anthranilsäure und Benzaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). — F: 130°. — Liefert mit wäßr. Blausäure und Methylalkohol bei 60—75° N-[α-Cyan-benzyl]-anthranilsäure (S. 473).

2-[2-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [2-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Anthranilsäure und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 595). — Ziegelfarbige Nädelchen (aus Alkohol). F: 167—168°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol mit gelber Farbe, schwer in Äther, Wasser, unlöslich in Ligroin.

2-[3-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [3-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (P., *B.* **37**, 595). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 198—200°.

2-[4-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [4-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (P., *B.* **38**, 1685). — Gelbliche oder rötliche Schuppen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165—167°.

2-Cinnamalamino-benzoesäure, Cinnamalanthranilsäure $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 20 Minuten langes Erwärmen von Anthranilsäure und Zimtaldehyd in Toluol-Lösung (P., *B.* **37**, 595). — Goldgelbe Täfelchen (aus Toluol). F: 163° bis 164°.

2-[β-Propionyl-äthylamino]-benzoesäure, N-[β-Propionyl-äthyl]-anthranilsäure, Äthyl-[β-(2-carboxy-anilino)-äthyl]-keton $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Äthylvinylketon (Bd. I, S. 731) bei etwa 60° (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 661). — Nadeln. F: 106°. Die Benzollösung fluoresciert schön violett.

2-Salicylalamino-benzoesäure, Salicylalanthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 15—20 Minuten langes Kochen von Anthranilsäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Toluol-Lösung (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 595). — Hellrote mikroskopische Krystalle (aus Wasser). F: 202—204°. Ziemlich löslich mit gelber Farbe.

2-Desylamino-benzoesäure, N-Desyl-anthranilsäure, Phenyl-[α-(2-carboxy-anilino)-benzyl]-keton $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Benzoin (Bd. VIII, S. 167) am Rückflußkühler (WĘCKOWICZ, *B.* **41**, 4144). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 231—232°. In der Wärme ziemlich schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Löslich in verd. Alkalien, sehr leicht in alkoh. Kali- oder Natron-Lösung mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei Zusatz von Salpetersäure eine tiefrote Färbung. — N-Desyl-anthranilsäure gibt mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein Tetranitroderivat(?) (s. u.). Gibt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen in Essigsäure die Verbindung $C_{33}H_{27}N_5$ (s. u.). — $AgC_{21}H_{16}O_3N$. Gelblich, amorph. Schwärzt sich im Licht. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{21}H_{16}O_3N)_2$. Gelblich, amorph. Erweicht bei 110°, schmilzt bei 120—125°. Löslich in Alkohol und Aceton. — $Mg(C_{21}H_{16}O_3N)_2$. Gelblich. Löslich in Alkohol und Aceton.

Tetranitro-[N-desyl-anthranilsäure](?) $C_{21}H_{13}O_{11}N_5 = C_{21}H_{13}O_3N(NO_2)_4$. *B.* Aus N-Desyl-anthranilsäure durch Eintragen in ein Gemisch von konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (W., *B.* **41**, 4146). — Ziegelrot. Zieht sich oberhalb 85° zusammen, verfärbt sich ein wenig und schäumt zwischen 105—130° auf. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, siedender Essigsäure; löslich in Ammoniak und Alkalien mit braunroter Farbe.

Verbindung $C_{33}H_{27}N_5$. *B.* Aus N-Desyl-anthranilsäure und Phenylhydrazin beim Erwärmen in Essigsäure (W., *B.* **41**, 4146). — Krystalle (aus Eisessig). F: 229—230°. In gewöhnlichen Solvenzien schwer löslich, leicht in kaltem Aceton und warmem Benzol; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; leicht löslich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Färbung, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Grün übergeht.

2-[β-Oximino-α.β-diphenyl-äthylamino]-benzoesäure, N-[β-Oximino-α.β-diphenyl-äthyl]-anthranilsäure, Phenyl-[α-(2-carboxy-anilino)-benzyl]-ketoxim $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Desyl-anthranilsäure in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (WĘCKOWICZ, *B.* **41**, 4145). — Nadeln und Säulen (aus verd. Methylalkohol). F: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, schwer in Chloroform, Benzol; alle Lösungen zeigen violette Fluorescenz. Löslich in kaltem Ammoniak, Alkalilauge und in warmer Sodalösung.

2-Chinonylamino-benzoesäure, N-Chinonyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-anilino]-chinon $C_{13}H_9O_4N = (O:)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-dianthranilsäure (S. 357) beim Erwärmen von Chinon und Anthranilsäure in Alkohol (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 685; A., *Bl.* [3] **15**, 1025). — Schwarz; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (V., A.) und Essigester (A.).

2-Vanillalamino-benzoesäure, Vanillalanthranilsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Vanillin (PAWLEWSKI, *B.* **37**, 596). — Kanariengelbe amorphe Masse. F: 172—174°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser; ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Riecht vanillinartig.

2-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)-amino]-benzoesäure, N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-anthranilsäure, 4-[2-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen (auf 100°) von 1 Tl. Anthranilsäure, gelöst in 20%igem Alkohol, mit 2 Tln. des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330), gelöst in Wasser (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* **27**, 3073). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren in Anthranilsäure und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190° in das Acridinderivat $(O:)_2C_{10}H_4<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3237) über.

O
:O
$NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Methylester $C_{18}H_{13}O_4N = (O:)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure beim Erwärmen mit Methyljodid (L., H., *B.* **27**, 3073). — Dunkelrote Krystalle. F: 188°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[2-carboxy-anil]-(4) $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt in eine heiße Lösung von 1 Tl. Naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 709) in 10 Tln. Eisessig $1^1/_2$ Tle. Anthranilsäure ein und kocht 5 Minuten lang (L., H., *B.* **27**, 3072). — Dunkelrote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 270—271°. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Anthranilsäure und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

O ·OH N·C_6H_4·CO_2H

[d-Glykose]-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{17}O_7N = C_6H_{12}O_5:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{11}O_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und Anthranilsäure bei gewöhnlicher Temperatur in verd. Alkohol (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **95**, 1553). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser. F: 128—130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Ist in methylalkoholischer Lösung rechtsdrehend und zeigt infolge teilweisen Überganges in ein Stereoisomeres Mutarotation. — $NaC_{13}H_{16}O_7N$. Amorph. Sehr zerfließlich.

b) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Mono- und Dicarbonsäuren.

2-Formamino-benzoesäure, N-Formyl-anthranilsäure $C_8H_7O_3N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-chinazolindihydrid $C_6H_4<^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{N=CH}$ (Syst. No. 3568) (vgl. R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* **35**, 3476) beim Kochen gleicher Mengen Isatosäureanhydrid $C_6H_4<^{CO\cdot O}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298) und Ameisensäure (E. v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 23). Entsteht auch beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure (E. v. M., BE., *J. pr.* [2] **33**, 24, 25). Siehe ferner S. 313 Anm. — Nadeln. Enthält, bei 100° getrocknet, noch $^1/_2$ H_2O (E. v. M., BE.). F: 168° (E. v. M., BE.), 169° (R. A., O. SCH.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, löslich in Äther (E. v. M., BE.). Löst sich leicht in Salzsäure; beim Verdunsten der Lösung entstehen Ameisensäure und salzsaure Anthranilsäure (E. v. M., BE.). Wird auch, aber viel langsamer, durch kochendes Wasser verseift (E. v. M., BE.). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140° erfolgt Spaltung in Ameisensäure, Kohlendioxyd und Anilin (E. v. M., BE.). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes entsteht 4-Oxo-chinazolindihydrid $C_6H_4<^{CO\cdot NH}_{N=CH}$ (Syst. No. 3568) (BISCHLER, BURKART, *B.* **26**, 1349). N-Formyl-anthranilsäure liefert beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 190—200° 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-chinazolindihydrid (R. A., O. SCH.).

Methylester $C_9H_9O_3N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und wasserfreier Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 515) im Druckrohr bei 130° (MEHNER, *J. pr.* [2] **64**, 80). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 54° (M.), 42—43°; Kp_{13}: 169,8° bis 170°; $D_4^{73,4}$: 1,2334; $n_D^{73,4}$: 1,57776 (O. SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 515, 522, 523). Molekularrefraktion: O. SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* **59**, 508. — Gibt mit Phosphorpentoxyd Isonitrilgeruch (M.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester mit überschüssiger Ameisensäure (oder mit Glycerin und wasserfreier Oxalsäure) im Druckrohr bei 125—130° (MEHNER, *J. pr.* [2] **64**, 77). Neben N-Formyl-anthranilsäure-methylester und anderen Produkten aus Anthranilsäure-methylester und Ameisensäure-äthylester bei Behandlung mit Natrium (M., *J. pr.* [2] **64**, 70; vgl. H. ERDMANN, *J. pr.* [2] **63**, 386). — Prismen (aus Ligroin). F: 57° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Ligroin, weniger in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (M.). — Gibt mit Phosphorpentoxyd Isonitrilgeruch (M.). Bei Behandlung mit Nitrit und Salzsäure findet unter Abspaltung der Formylgruppe Diazotierung statt; die entstandene Diazoverbindung reagiert mit Anilin unter Bildung von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2236) (M.; vgl. H. E.).

Amid $C_8H_8O_2N_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäureamid mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. $95^0/_0$iger Ameisensäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **31**, 125; KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 213). — Rhomboederähnliche Krystalle oder Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 123° (W.; K.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (K.). — Geht beim Erhitzen über 170° (W.; K.) oder beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkalien (K.) in 4-Oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

Methylamid $C_9H_{10}O_2N_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylamid und Ameisensäure (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 221). — Nädelchen (aus Benzol). F: 111—112°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in warmem Äther

und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht bei 190—200° allmählich in 3-Methyl-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

[N.N′-Oxymethylen-bis-(2-amino-benzoesäure)]-diamid, [N.N′-Oxymethylen-di-anthranilsäure]-diamid $C_{15}H_{16}O_3N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid mit 1 Mol.-Gew. 95%iger Ameisensäure (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 217). — Täfelchen (aus Wasser). F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Natronlauge entsteht 4-Oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568). Beim Erhitzen mit Methyljodid, Ätzkali und Methylalkohol im Druckrohr auf 100° entstehen Anthranilsäure-amid und 3-Methyl-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568).

2-[Formylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure $C_9H_9O_3N = OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-chinoliniumhalogeniden (Syst. No. 3077) durch Oxydation mit Manganaten oder Permanganaten in wäßr. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 139393, 145601; *C.* **1903 I**, **745**; **II**, 1225). Durch Oxydation des sauren N-Methyl-chinoliniumsulfats mit Calciumpermanganat in Wasser bei 60° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1805). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (H. F.), 168,5—169° (ULL., Uz.). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform (ULL., Uz.). — Die Alkali- oder Erdalkalisalze geben beim Schmelzen mit Natriumamid Indoxyl (Syst. No. 3113) (H. F.).

Amid $C_9H_{10}O_2N_2 = OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-amid und Ameisensäure im Druckrohr bei 100° (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

2-[Formyläthylamino]-benzoesäure, N-Äthyl-N-formyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = OHC\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von N-Äthyl-chinoliniumbromid mit Calciumpermanganat in Wasser bei 60° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1806). — F: 119,5°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Äther.

2-[Formylbenzylamino]-benzoesäure, N-Benzyl-N-formyl-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N = OHC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Benzoesäure und N-Benzyl-anthranilsäure durch Oxydation von N-Benzyl-chinoliniumchlorid mit Kaliumpermanganat und Eindampfen der Lösung (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* **16**, 1285). — Nadeln (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 196°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, reichlich in kochendem Alkohol. — Wird von alkoh. Kali leicht zerlegt in Ameisensäure und N-Benzyl-anthranilsäure.

2-[Formylphenacylamino]-benzoesäure, N-Phenacyl-N-formyl-anthranilsäure $C_{16}H_{13}O_4N = OHC\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben viel Benzoesäure und Chinolin beim allmählichen Eintragen von 16 g Kaliumpermanganat, gelöst in 600 g Wasser, in eine Lösung von 10 g N-Phenacyl-chinoliniumbromid in 1200 g Wasser (BAMBERGER, *B.* **20**, 3342). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 184°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Ameisensäure abgespalten.

2-Acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-anthranilsäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von etwas Essigsäure (BEDSON, KING, *Soc.* **37**, 753) oder besser in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94629; *Frdl.* **4**, 146) oder gesättigten wäßrigen Alkalisalzlösungen, z. B. Kaliumchlorid-Lösung (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 119462; *C.* **1901** I, 867). Bei der Oxydation von Acet-o-toluidid mit Calciumpermanganat in Wasser bei 90—95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1800). Aus Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäßr. Lösung eines anthranilsauren Salzes (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] **33**, 786). Durch Behandlung des Silbersalzes der Anthranilsäure mit Acetylchlorid (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). Durch Übergießen von Anthranilsäure mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **31**, 663). Aus N-Dichloracetyl-anthranilsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler oder schwach saurer Lösung (GÄRTNER, *A.* **336**, 239). Bei der Oxydation von 2-Methyl-indol (Syst. No. 3070) mit alkal. Permanganatlösung (JACKSON, *B.* **14**, 885). Aus 2-Methyl-3-formyl-indol (Syst. No. 3184) mit schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung (PLANCHER, PONTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 133). Bei der Oxydation von 1-Acetyl-isatin (Syst. No. 3206) mit Chromsäure und Eisessig (E. v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] **33**, 31). Aus Chinaldin (Syst. No. 3079) mit Permanganatlösung (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **15**, 3077). Aus N-Acetyl-β.γ-benzisoxazolon $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{N(CO\cdot CH_3)}{}}>O$ (Syst. No. 4278) durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in siedendem wäßrigem Äther (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2322). Beim Kochen

von „Acetylanthranil“ $C_6H_4<\overset{CO\cdot O}{\underset{N=C\cdot CH_3}{}}$ (Syst. No. 4279) mit Wasser (BREDT, HOF, *B.* **33**, 29; vgl. JACKSON, *B.* **14**, 886; BOGERT, GOTTHELF, *Am. Soc.* **22**, 534). — Nadeln (aus Eisessig). Rhombisch bipyramidal (FLETCHER, *Soc.* **37**, 754; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 513). F: 184—186° (PAWLEWSKI), 185° (DOE., v. MI.; H. ERDMANN, *B.* **32**, 3572; A. LU., L. LU., BA.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Äther (DOE., v. MI.) sowie in Aceton und heißem Eisessig (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1478). Elektrolytische Dissoziationskonstante k, ermittelt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bei 25°: $2,36\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 263). Elektrisches Leitvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 101. — N-Acetyl-anthranilsäure gibt beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck „Acetylanthranil“ (Syst. No. 4279) und 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid $C_6H_4<\overset{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{\underset{N=C\cdot CH_3}{}}$ (Syst. No. 3568) (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* **35**, 3474). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid auf N-Acetyl-anthranilsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser wird N-Dichloracetyl-anthranilsäure gebildet (JACKSON, *B.* **14**, 887). N-Acetyl-anthranilsäure liefert bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid ohne Verdünnungsmittel unter intermediärer Bildung von „Acetylanthranil“ 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] (Syst. No. 3341; vgl. HELLER, GRUNDMANN, *B.* **56** [1923], 200); in Toluollösung wird daneben noch 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid $C_6H_4<\overset{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{\underset{N=C\cdot CH_3}{}}$ (Syst. No. 3568) gebildet (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* **35**, 3463, 3464). Gibt mit Brom in Kaliumbromid-Lösung N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure (BOGERT, HAND). Wird durch konz. Salzsäure leicht in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten (BEDSON, KING, *Soc.* **37**, 755). Beim Erhitzen der N-acetyl-anthranilsauren Salze mit wasserfreiem Alkali oder Erdalkali über 150° entsteht quantitativ 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117167; *C.* **1901** I, 236). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° „Acetylanthranil“ und 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* **35**, 3473, 3474). Gibt mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff (S. 347) (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 135). — Saures Natriumsalz $NaC_9H_8O_3N + C_9H_9O_3N$. *B.* Wurde durch Kochen von N.N'-Methylen-di-anthranilsäure (S. 332) mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhalten (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 125; HE., *B.* **49** [1916], 524). Krystallpulver. F: 284° (Zers.) (HE., F.). — $AgC_9H_8O_3N$. Prismen (GÄRTNER, *A.* **336**, 240), Nadeln (aus heißem Wasser) (BEDSON, KING, *Soc.* **37**, 756). Schwer löslich in Wasser (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **15**, 3078). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2$. Bräunliche Warzen (GÄ.). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2$. Bräunliche Warzen. Schwer löslich in heißem Wasser (GÄ.). — $Pb(C_9H_8O_3N)_2$. Flockiger Niederschlag (BEDSON, KING).

2-Chloracetamino-benzoesäure, N-Chloracetyl-anthranilsäure $C_9H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Anthranilsäure und Chloracetylchlorid in Benzol (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 1684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—188°. Wird beim Reiben elektrisch.

2-Dichloracetamino-benzoesäure, N-Dichloracetyl-anthranilsäure $C_9H_7O_3NCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Dichloracetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (GÄRTNER, *A.* **336**, 239). Aus [$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) durch Behandlung mit Cyankalium in Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit siedendem Wasser (G., *A.* **336**, 236). Entsteht durch kurzes Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäure mit dem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid (ca. 2 Mol.-Gew.) in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit siedendem Wasser (JACKSON, *B.* **14**, 887). — Nadeln (aus Wasser). F: 176—177°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol und Petroläther (G.). — Natriumamalgam reduziert in neutraler oder schwach saurer Lösung zu N-Acetyl-anthranilsäure (G.). Beim Schmelzen mit Kaliumacetat entsteht N-Acetyl-anthranilsäure neben anderen Produkten (G.). Wird durch Alkali, schwieriger durch Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Anthranilsäure gespalten (G.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid „Dichloracetylanthranil“ (Syst. No. 4279) (G.). — $AgC_9H_6O_3NCl_2$ (J.; G.). Nadeln.

2-Acetamino-benzoesäure-methylester, N-Acetyl-anthranilsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt Anthranilsäure-methylester mit Essigsäureanhydrid und läßt einige Zeit stehen (MEHNER, *J. pr.* [2] **64**, 83). Beim Kochen des Silbersalzes der N-Acetyl-anthranilsäure mit Methyljodid und Methylalkohol (E. ERDMANN,

H. ERDMANN, D. R. P. 113942; *Frdl.* **5**, 898). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (M.), 101° (H. E., *B.* **32**, 3572). — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in heißer essigsaurer Lösung N-Acetyl-5-chlor-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 224). Liefert beim Bromieren in warmer Essigsäure N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure, neben geringen Mengen des entsprechenden Methylesters (F., *C. r.* **149**, 1137). — Physiologische Wirkung: KLEIST; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1903**, S. 121; *C.* **1903** I, 1086.

2-Chloracetamino-benzoesäure-methylester, N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 157; EINHORN, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 98—99°; leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol (EI., O.).

2-Acetamino-benzoesäure-äthylester, N-Acetyl-anthranilsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **36**, 145; MEHNER, *J. pr.* [2] **64**, 83). — Nadeln oder durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). F: 61—62° (W.), 64—65° (M.). — Durch Einw. von Natrium auf die trockne Toluollösung entsteht 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (CAMPS, *Ar.* **237**, 690; Höchster Farbw., D. R. P. 102894; *C.* **1899** II, 462). Wird von alkoh. Ammoniak bei 150—160° nicht verändert, mit wäßr. Ammoniak entsteht 4-Oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (W.).

2-Dichloracetamino-benzoesäure-äthylester, N-Dichloracetyl-anthranilsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der N-Dichloracetyl-anthranilsäure und Äthyljodid in Benzol-Lösung beim Kochen (GÄRTNER, *A.* **336**, 238). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58—60°. Kp_{13}: 180—190°.

2-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, N-Acetyl-anthranilsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[2-acetamino-benzoat] $C_{19}H_{19}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenol-[2-amino-benzoat] (S. 319) und Essigsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* **1908** I, 185). — Gelbliche Nadeln. F: 102—103°.

2-Acetamino-benzamid, N-Acetyl-anthranilsäure-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **31**, 124; **36**, 142). Beim Behandeln von „Acetylanthranil" (Syst. No. 4279) mit 30%igem wäßrigem Ammoniak in der Kälte neben anderen Produkten (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° bis 171° (W.), 177° (R. A., O. SCH., G.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Wasser (W., *J. pr.* [2] **36**, 142). — Geht bei längerem Schmelzen (W., *J. pr.* [2] **31**, 125), durch langes Kochen mit Wasser oder durch Lösen in warmen Alkalien (W., *J. pr.* [2] **36**, 143) in 4-Oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

2-Acetamino-benzoesäure-methylamid, N-Acetyl-anthranilsäure-methylamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylamid und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **36**, 151). — Prismen (aus Alkohol). F: 171—172°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

[2-Acetamino-benzoesäure]-anilid, [N-Acetyl-anthranilsäure]-anilid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-anilid und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, *J. pr.* [2] **36**, 163). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 167—168°. Unlöslich in Wasser und Äther. 1 Tl. löst sich in 45 Tln. siedenden Alkohols.

2-Acetamino-benzonitril, N-Acetyl-anthranilsäure-nitril $C_9H_8ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Anthranilsäure-nitril und Essigsäureanhydrid (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 631; BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1044). — Nadeln (aus Wasser). Sublimiert langsam bei 100° und ist mit Wasserdampf flüchtig (B., H.). F: 132,5° (FRIEDLÄNDER, *M.* **19**, 637), 133° (P., S.).

[2-Acetamino-benzoesäure]-benzalhydrazid, [N-Acetyl-anthranilsäure]-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-acetamino-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-benzalhydrazid und Essigsäureanhydrid (THODE, *J. pr.* [2] **69**, 98). — Prismatische Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 180° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

2-[Acetylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-acetyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure und Essigsäureanhydrid (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 128). — Nadeln. F: 186° (FO.), 192° (SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, schwer in Äther und Benzol (Fo.).

Amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-amid und 1/2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **36**, 153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther.

2-[Acetyl-(3.5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure, N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-N-acetyl-anthranilsäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 3.5.1[1]-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) und Anthranilsäure (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 193). Entsteht auch aus N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-anthranilsäure (S. 332) und Essigsäureanhydrid (AU., U., *A.* **332**, 195). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 201—202°. Ziemlich löslich in Eisessig, Alkohol, kaum löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge nicht verändert.

2-[Acetyldesylamino]-benzoesäure, N-Desyl-N-acetyl-anthranilsäure $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Desyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder besser mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (WĘCKOWICZ, *B.* **41**, 4145). — Säulen (aus verd. Alkohol oder aus Wasser + Alkohol + Aceton). F: 198—200°. Löslich in Essigsäure und Aceton; sehr leicht löslich in Alkalien und Soda. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure N-Desyl-anthranilsäure zurück.

2-Diacetylamino-benzoesäure-methylester, N.N-Diacetyl-anthranilsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Anthranilsäure-methylester + Essigester, neben anderen Produkten (H. ERDMANN, *B.* **32**, 3571). — Prismen (aus Alkohol), die gegen 180° schmelzen. Besitzt einen brennenden Geschmack.

2-Propionylamino-benzoesäure, N-Propionyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Propionsäure-o-toluidid (Bd. XII, S. 794) mit Kaliumpermanganat (PICTET, DUPARC, *B.* **20**, 3421). Bei der Oxydation von 2-Äthyl-chinolin (Syst. No. 3080) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (v. MILLER, HENLE, *B.* **24**, 1910). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°; zersetzt sich bei 180°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (P., D.). — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Wasser) (P., D.).

Nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **24**, 1046). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Sublimiert langsam bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid im Druckrohr oder beim Erwärmen mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in 4-Oxo-2-äthyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

2-Butyrylamino-benzonitril, N-Butyryl-anthranilsäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Buttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1046). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 89—89,5°.

2-Isobutyrylamino-benzonitril, N-Isobutyryl-anthranilsäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Isobuttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1047). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—111,5°. Sublimiert bei 100° langsam in Säulen.

2-Isovalerylamino-benzonitril, N-Isovaleryl-anthranilsäure-nitril $C_{12}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Anthranilsäure-nitril und Isovaleriansäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* **24**, 1047). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 105,5° bis 106,5°.

2-Benzamino-benzoesäure, N-Benzoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 695) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3403). Bei der Oxydation von Benzoesäure-o-toluidid (Bd. XII, S. 795) mit einer schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung (BRÜCKNER, *A.* **205**, 130). Durch Benzoylierung von Anthranilsäure (BRÜCKNER, PINI, *A.* **205**, 131). Bei der Oxydation von 1-Benzoyl-2-methyl-indol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3062) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* **26**, 1303). Bei der Oxydation von 3-Nitro-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 277). Entsteht neben 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) beim Eintragen der Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser in die Lösung von 9,5 g gepulvertem 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) in 100 ccm 5%iger Natronlauge unter Eiskühlung; man fällt die N-Benzoyl-anthranilsäure aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **29**, 2063). Entsteht bei der Oxydation von 3-Oximino-2-phenyl-

indolenin („Nitrosophenylindol") (Syst. No. 3188) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (ANGELI, ANGELICO, *G.* **30** II, 276). Bei der Oxydation von 1-Benzoyl-2-methyl-chinolin-tetrahydrid (Syst. No. 3063) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung in der Wärme (WALTER, *B.* **25**, 1263, 1267). Beim Behandeln von 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **19**, 1196). Beim Kochen von [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N=N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876) in Alkohol mit $20^0/_0$iger salzsaurer Titantrichloridlösung (H. MEYER, *A.* **351**, 280). Aus „Benzoylanthranil" (Syst. No. 4283) beim Erwärmen mit verd. Alkalien (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* **16**, 2229). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 177° (D., v. MI.; WA.; BA., ST.), 178° (H. MEY.), 179—181° (ANGELI, ANGELICO), 180—181° (FR., WL.), 181° (korr.) (PSCH., WO.), 182° (BR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (BR.; E. FI.). — Bei 2-stdg. Erhitzen mit der 25-fachen Menge rauchender Salzsäure (D: 1,19) auf 110° bis 120° erfolgt Spaltung in Anthranilsäure und Benzoesäure (E. FI.). Wird durch Erhitzen mit der dreifachen Menge $25^0/_0$iger Schwefelsäure auf 160° in Anilin, Benzoesäure und Kohlendioxyd zerlegt (PSCH., WO.). — $NaC_{14}H_{10}O_3N + 4H_2O$. Nadeln (BR.). — $AgC_{14}H_{10}O_3N$. Fast unlöslich in Wasser (FR., WL.). — $Mg(C_{14}H_{10}O_3N)_2 + 4H_2O$. Nadeln; schwer löslich in Wasser (BR.). — $Ca(C_{14}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BR.). — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BR.).

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von in Wasser gelöstem anthranilsaurem Kalium mit im gleichen Volumen Äther gelösten 2-Nitro-benzoylchlorid (H. MEYER, *A.* **351**, 273; vgl. SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 128). — Farblose, am Licht bald gelb werdende Krystalle (aus Toluol-Alkohol). F: 239° (H. M.), 234° (SCH., EI., *A.* **367**, 128). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in Wasser und Toluol (H. M.). — Wird durch Titantrichlorid in heißer alkoh. Lösung zu Anthranoylanthranilsäure reduziert (H. M.; SCH., EI.). Geht durch Thionylchlorid in „2-Nitrobenzoyl-anthranil" (Syst. No. 4283) über (SCH., EI.).

2-Benzamino-benzoesäure-methylester, N-Benzoyl-anthranilsäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure-methylester (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *B.* **32**, 1216) in Gegenwart von Pyridin (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 261; **64**, 85). Aus Benzoyl-anthranilsäure beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3404). Aus N.N'-Äthyliden-dianthranilsäure-dimethylester (S. 333) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (M., *J. pr.* [2] **63**, 260). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 99—100° (E. E., H. E.), 100° (M., *J. pr.* [2] **63**, 260; **64**, 85), 101,5° (P., W.).

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure-methylester, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, *B.* **40**, 1618). — In Alkohol viel weniger löslich als der Äthylester.

2-Benzamino-benzoesäure-äthylester, N-Benzoyl-anthranilsäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester durch Benzoylchlorid in Pyridin (MEHNER, *J. pr.* [2] **64**, 84). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 98°.

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure-äthylester, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, *B.* **40**, 1618). — Glänzende gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 132°. — Wird durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure zu Anthranoylanthranilsäureester reduziert.

2-Benzamino-benzamid, N-Benzoyl-anthranilsäure-amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man übergießt Anthranilsäure-amid mit wasserfreiem Äther und gießt allmählich 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, gelöst in absol. Äther, hinzu; man verjagt den Äther, kocht den Rückstand mit 8—10 Tln. Wasser, digeriert das Ungelöste mit einer stark verdünnten Sodalösung und krystallisiert es aus absol. Alkohol um (KÖRNER, *J. pr.* [2] **36**, 155). Man erhitzt Anthranilsäure-nitril mit Benzoylchlorid in äther. Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade; die nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Masse wird mit Sodalösung digeriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 631; vgl. ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 153). Durch Einleiten von Ammoniak in die siedende alkoholische Lösung von „Benzoylanthranil" (Syst. No. 4283) (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.) (R. A., O. SCH., G.), 216° (P., S.), 218—219° (K.). Unlöslich in Wasser (K.). 100 Tle. $50^0/_0$iger Alkohol lösen bei Siedehitze 1 Tl. (K.). — Wird von konz. Salzsäure bei 150—160° unter Abspaltung von Benzoesäure zerlegt (K.).

Löst sich in kochender Kalilauge, dabei in 4-Oxo-2-phenyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) übergehend (K.).

2-Benzamino-benzoesäure-methylamid, N-Benzoyl-anthranilsäure-methylamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylamid und Benzoylchlorid in absol. Äther (KÖRNER, *J. pr.* [2] **36**, 159). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 181°. Unlöslich in Wasser. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei Siedehitze 10 Tle.

2-Benzamino-benzoesäure-anilid, N-Benzoyl-anthranilsäure-anilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Benzoylanthranil" (Syst. No. 4283) und Anilin bei 170° oder aus Anthranilsäureanilid und Benzoesäureanhydrid bei 100° (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3484). — Nädelchen (aus Benzoesäureäthylester). F: 279°. Löslich in heißem Anilin und in Benzoesäureäthylester, sonst unlöslich.

2-Benzamino-benzonitril, N-Benzoyl-anthranilsäure-nitril $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. Die von PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 631 als solches beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches von ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 153 als 2-Benzamino-benzamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ erkannt worden.

2-[Benzoylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-benzoyl-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure und Benzoylchlorid in Äther (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 129). Durch Oxydieren von 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3088) mit Calciumpermanganat in Aceton (FREUND, *B.* **37**, 4669). — Krystalle (aus Benzol). F: 161° (Fo.), 161—162° (FR.). Sehr leicht löslich in Alkohol (Fo.). — $Ca(C_{15}H_{12}O_3N)_2$. Nadeln (aus wenig Wasser) (FR.).

2-[(2-Nitro-benzoyl)-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit verd. Natronlauge (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 143). — F: 216°. Zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

Methylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-methylester mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol beim Erwärmen (SCH., EI., *A.* **367**, 143). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°. — Liefert beim Verseifen mit verd. Natronlauge N-Methyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure.

2-[(2-Nitro-benzoyl)-anilino]-benzoesäure, N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure $C_{20}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-anthranilsäure in Natronlauge mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther unterhalb 30° (SCH., EI., *A.* **367**, 145). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol) mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. F: 178—179°. Färbt sich am Licht violettbraun. — Liefert, in alkoh. Lösung mit Titantrichlorid reduziert, Anthranoyl-phenylanthranilsäure (S. 360). Läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern; dagegen liefert das Silbersalz mit Methyljodid den entsprechenden Methylester.

Methylester $C_{21}H_{16}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure mit Methyljodid (SCH., EI., *A.* **367**, 145). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 174°.

N.N-Dimethyl-N'-[2-carbomethoxy-phenyl]-benzamidin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt N.N-Dimethyl-benzamidchlorid (Bd. IX, S. 270) mit Anthranilsäure-methylester (v. BRAUN, *B.* **37**, 2681). — Spieße (aus Alkohol-Äther oder Äther-Petroläther). F: 109°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Petroläther. — Pikrat $C_{17}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°.

2-Cinnamoylamino-benzoesäure, N-Cinnamoyl-anthranilsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 20 g Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) durch Verreiben und Erwärmen mit 33 g Anthranilsäure (REINICKE, *A.* **341**, 94). — Kuglig-strahlige Gebilde (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure-carbonsäure-(2), Kynursäure $C_9H_7O_5N = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. trockner Oxalsäure mit 1 Tl. Anthranilsäure (KRETSCHY, *M.* **5**, 30). Bei der Oxydation von 1-Acetyl-chinolintetrahydrid (Syst. No. 3062) mit Permanganatlösung (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* **16**, 734). Bei der Oxydation von 3-Brom-chinolin (vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **45**, 50; CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 239) (Syst. No. 3077) mit Permanganatlösung (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* **19**, 2767). Entsteht neben Isatin durch Oxydation von Carbostyril (Syst. No. 3114) mit alkal. Permanganatlösung und Ansäuern der eingedampften Lösung (FRIEDLÄNDER, OSTER-

MAIER, *B.* **14**, 1921; **15**, 332). Aus Kynurin (4-Oxy-chinolin; Syst. No. 3114) oder Kynurensäure [4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2); vgl. SPÄTH, *M.* **42** [1921], 91] (Syst. No. 3340) durch alkal. Kaliumpermanganatlösung (KRETSCHY, *M.* **4**, 157; **5**, 16). — *Darst.* Man erhitzt ungefähr gleiche Teile entwässerter Oxalsäure und Anthranilsäure auf 115—135° und zuletzt vorübergehend auf 145—150°; zur Reinigung wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser, löst es dann in Ammoniak und fällt mit Salzsäure; die gefällte Säure wird in Äther gelöst, die Lösung mit Blutkohle behandelt und der Äther größtenteils abdestilliert; die rückständige Lösung gießt man in wenig laues Wasser, wäscht die gefällte Säure mit kaltem Wasser, preßt sie ab, trocknet bei Zimmertemperatur und wiederholt dieses Lösen in Äther und Fällen mit Wasser noch zwei- bis dreimal (KRETSCHY, *M.* **5**, 21, 30). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird im Vakuum über Schwefelsäure, schnell bei 60—70° wasserfrei (FR., OST., *B.* **15**, 332). Die wasserhaltige Säure schmilzt unter Zersetzung bei 188—189° (KR., *M.* **5**, 26), die wasserfreie Säure bei 200° (Zers.) (L. Ho., Kö.), 210° (Zers.) (CLAUS, COLL.). 1 Tl. Säure löst sich bei 10° in ca. 890 Tln. Wasser; sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem Alkohol und Äther (KR., *M.* **5**, 21, 22). Eisenchlorid färbt die verdünnte, wäßrige Lösung carminrot und bewirkt in der gesättigten Lösung einen Niederschlag (KR., *M.* **4**, 158). — Zerfällt schon beim Erhitzen mit Wasser in Oxalsäure und Anthranilsäure (KR., *M.* **5**, 27), desgl. beim Erwärmen mit verd. Säuren oder Alkalien (FR., OST., *B.* **15**, 333). Beim Erhitzen mit Kalk entweicht Anilin (KR., *M.* **5**, 22). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; *C.* **1905** II, 1699). — $(NH_4)_2C_9H_5O_5N$. Nadeln (KR., *M.* **5**, 22). — $KC_9H_6O_5N + {}^1/_2H_2O$. Amorph; schwer löslich in kaltem Wasser; wird bei 100° wasserfrei (KR., *M.* **5**, 23). — $Ag_2C_9H_5O_5N$. Gallertartiger Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser (KR., *M.* **4**, 160). — $2CuC_9H_5O_5N + CuO + 4H_2O$. *B.* Durch Vermischen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat in der Kälte (KR., *M.* **5**, 25). Blaß blaugrüner, pulveriger Niederschlag. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $CaC_9H_5O_5N + 2^1/_2H_2O$. Zu Drusen verwachsene Prismen. Verliert bei 100° kein Krystallwasser (KR., *M.* **5**, 25). — $Ba(C_9H_6O_5N)_2 + H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (KR., *M.* **5**, 23). — $BaC_9H_5O_5N + H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° kein Krystallwasser (KR., *M.* **5**, 24).

2-Äthoxalylamino-benzoesäure, N-Äthoxalyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Indoxylsäureäthylester $C_6H_4<{CO \atop NH}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3337) oder Indoxanthinsäure-äthylester $C_6H_4<{CO \atop NH}>C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3371) mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (BAYER, *B.* **15**, 778). Entsteht neben N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure (s. u.) beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) auf 140—150° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 741, 743). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und Anthranilsäure (B.).

N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{12}O_6N_2 = [-CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Oxalsäure-di-o-toluidid (Bd. XII, S. 797) mit Kaliumpermanganat (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 741). Entsteht neben N-Äthoxalyl-anthranilsäure (s. o.) beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester oder Oxalsäure auf 140—150° (M., S.). — Amorph. — $CuC_{16}H_{10}O_6N_2 + CuO$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_6N_2$. Flockiger Niederschlag.

2-Äthoxalylamino-benzamid, [N-Äthoxalyl-anthranilsäure]-amid, Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(2)-amid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Wurde einmal in geringer Menge beim Erhitzen von Anthranilsäure-amid (S. 320) und Oxalsäurediäthylester auf 170° erhalten (KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 228). — Prismen (aus Alkohol). F: 158—159°.

[2-Cyan-phenyl]-oxamidsäure, 2-Cyan-oxanilsäure $C_9H_6O_3N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 20 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) mit 60 g Oxalsäure-dimethylester (Bd. II, S. 534) am Rückflußkühler und Verseifung des entstandenen Methylesters (s. u.) mit $5^0/_0$iger Natronlauge (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3715). — Nadeln. F: 126°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Äther, Petroläther. — Wird beim Kochen mit Wasser in Anthranilsäure-nitril und Oxalsäure gespalten. Geht beim Stehen in sehr verd. salzsaurer Lösung in 4-Oxo-chinazolindihydrid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3696) über.

Methylester $C_{10}H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 139°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig

und Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Äther und Petroläther (R., G., *B.* **42**, 3714). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Oxalsäure und Anthranilsäure-nitril (R., G.).

N-Phenyl-N′-[2-cyan-phenyl]-oxamid, 2-Cyan-oxanilid $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-oxanilsäure-methylester (S. 343) und Anilin bei Siedetemperatur (R., G., *B.* **42**, 3714). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 197,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

N.N′-Oxalyl-bis-[2-amino-benzonitril], N.N′-Oxalyl-di-anthranilsäure-dinitril, N.N′-Bis-[2-cyan-phenyl]-oxamid, 2.2′-Dicyan-oxanilid $C_{16}H_{10}O_2N_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN]_2$. *B.* Aus 5 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 5 g Oxalsäuredimethylester (Bd. II, S. 534) bei 140—150° (R., G., *B.* **42**, 3714). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 318° (Zers.). Unlöslich in allen gebräuchlichen Solvenzien; momentan löslich in kalter alkoholischer Kalilauge, fällt jedoch bald wieder unverändert aus. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Schwefelsäure in Anthranilsäure-nitril und Oxalsäure bezw. deren Spaltprodukte zerlegt. Beim längeren Kochen mit wäßr. Alkali bildet sich daneben in geringer Menge 4-Oxo-chinazolindihydrid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3696).

N.N′-Malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N′-Malonyl-di-anthranilsäure, N.N′-Bis-[2-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonsäure-(2.2′) $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Anthranilsäure und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) beim Erhitzen auf 165—170° (v. POLLACK, *M.* **26**, 328). — Nadeln. F: 242° (Zers.). Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazid $C_{29}H_{26}O_4N_6$ (Syst. No. 2065). — $Na_2C_{17}H_{12}O_6N_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2C_{17}H_{12}O_6N_2$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich am Licht.

N-[2-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) (AUWERS, *A.* **292**, 191). — Täfelchen. F: 178°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in heißem Wasser und heißem Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

N-[2-Carboxy-phenyl]-succinamid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der durch Erhitzen von Succinanilsäure-carbonsäure-(2) (s. o.) über ihren Schmelzpunkt oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltenen — nicht näher beschriebenen — Verbindung $\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\\ \vdots \\ CH_2 \cdot CO\end{matrix}\!\!>\!N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ und verd. Ammoniak (AUWERS, *A.* **292**, 192). — Amorphes Pulver. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

[N.N′-Diäthylmalonyl-bis-(2-amino-benzoesäure)]-diamid, [N.N′-Diäthylmalonyl-di-anthranilsäure]-diamid $C_{21}H_{24}O_4N_4 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Anthranilsäureamid (S. 320) und Diäthylmalonylchlorid (Bd. II, S. 687) in Pyridin (EINHORN, *A.* **359**, 186). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 215°.

c) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

2-Carboxyamino-benzoesäure, N-Carboxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-carbamidsäure, Carbanilsäure-carbonsäure-(2), Isatosäure $C_8H_7O_4N = HO_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Die Neutralsalze bilden sich beim Lösen von Isatosäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot O\\ NH \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) in überschüssigem (5 und mehr Äquivalente) Barytwasser, in Natronlauge oder Kalilauge (MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 285). — Sie zerfallen ziemlich langsam in der Kälte, schnell beim Kochen in anthranilsaures und kohlensaures Salz; großer Überschuß von Barytwasser verlangsamt den Zerfall; beim Ansäuern erfolgt sofort Spaltung in Anthranilsäure und Kohlendioxyd.

2-Carbomethoxyamino-benzoesäure, N-Carbomethoxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-carbamidsäure-methylester, Carbanilsäuremethylester-carbonsäure-(2), Isatosäure-exo-methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot O\\ NH \cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Methyl-

alkohol im Druckrohr auf 130—140°, neben geringen Mengen Dimethylester (S. 346), Anthranilsäure und deren Methylester (E. ERDMANN, *B.* **32**, 2167; vgl. G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **36**, 374). Durch Kochen von Anthranilsäure mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (E. E.). Aus Isatosäure-dimethylester durch partielle Verseifung mit methylalkoholischem Kali (BAYER & Co., D. R. P. 113762; *C.* **1900** II, 194). — Nadeln. F: 181° (E. E.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (E. E.). Die ätherischen und alkalischen Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz (E. E.). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Anthranilsäure (E. E.).

2-Carbäthoxyamino-benzoesäure, N-Carbäthoxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-urethan, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(2), Isatosäure-exo-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isatosäureanhydrid und Äthylalkohol im Druckrohr bei 130—140°, neben Anthranilsäure-äthylester (G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **36**, 371, 389). Entsteht auch durch Vermischen der äther. Lösungen von Anthranilsäure und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* **22**, 1674). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Isatosäurediäthylester (S. 346) in absolut-alkoholischer Lösung (BREDT, HOF, *B.* **33**, 26; BAYER & Co., D. R. P. 113762; *C.* **1900** II, 794). — Nadeln. F: 126° (SCH.), 126° (Zers.) (B., H.), 125° (N., R.). Löst sich leicht in verd. Ammoniak und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt (SCH.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Kohlendioxyd, Äthylchlorid und Anthranilsäure zerlegt (SCH.). Wird von Acetylchlorid in Isatosäureanhydrid, von Essigsäureanhydrid in „Acetylanthranil" $C_6H_4 \langle {CO-O \atop N=C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279) übergeführt (B., H.). Liefert bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in der Siedehitze Isatosäureanhydrid (N., R.). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Prismen (aus heißem Wasser) (SCH.).

2-Ureido-benzoesäure, [2-Carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer Anthranilsäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 371). Beim Eindampfen einer Lösung von 30 g Anthranilsäure in 150 ccm Wasser mit 13 g Kaliumcyanat (GABRIEL, COLMAN, *B.* **38**, 3561). — Krystallpulver. — Liefert beim Eindampfen mit 20%iger Salzsäure 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (GA., C.). Gibt mit konz. Salpetersäure 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 378) (GR., *B.* **11**, 1730; vgl. ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 320).

2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (PAAL, *B.* **27**, 978). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol. — Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder beim Abdampfen mit Ammoniak entsteht 3-Phenyl-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591). — $AgC_{14}H_{11}O_3N_2$.

N.N'-Carbonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Carbonyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Isatosäureanhydrid $C_6H_4 \langle {CO \cdot O \atop NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) mit Sodalösung, neben Anthranilsäure und Kohlendioxyd (E. ERDMANN, *B.* **32**, 2166). — Voluminöser Niederschlag. F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) und Anilin. — $Na_2C_{15}H_{10}O_5N_2 + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Guanidino-benzoesäure, N-Guanyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-guanidin $C_8H_9O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $(H_2N)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man fügt 8 g Hydrojodid des S-Methyl-isothioharnstoffs (Bd. III, S. 192) zu einer wäßr. Lösung von 5 g Anthranilsäure und 2 g Ätzkali (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 491). — Schmilzt noch nicht bei 260°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — Wird durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlendioxyd in 4-Oxo-2-imino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) übergeführt.

2-[ω-Phenyl-guanidino]-benzoesäure, N-Phenylguanyl-anthranilsäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-guanidin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure mit S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (Bd. XII, S. 407) (WHEELER, JOHNSON, MC FARLAND, *Am. Soc.* **25**, 797). — Prismen (aus Alkohol). F: 248°. Unlöslich in Alkali und Säuren. — Geht beim Stehen mit Alkali oder Säure in 4-Oxo-2-phenylimino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin $C_{15}H_{13}O_4N_3 = HN:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ bezw. $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusatz einer warmen wäßrigen Lösung

von Bromcyan (Bd. III, S. 39) zu einer wäßrigen heißen Lösung von Anthranilsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 30). — Nädelchen (aus Eisessig) mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. F: 201° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge oder wäßr. Ammoniak oder bei Einw. von Säuren Anthranilsäure und 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591). Beim Erwärmen mit Brom in Eisessig entsteht 3.5-Dibrom-anthranilsäure (S. 371) neben 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid.

2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) auf anthranilsaures Kalium in verd. Alkohol und Fällen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MAC COY, *Am.* **21**, 147). — Nadeln. F: 185—190° (Zers.). — Geht leicht in 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

2-Carbomethoxyamino-benzoesäure-methylester, N-Carbomethoxy-anthranilsäure-methylester, [2-*Carbomethoxy-phenyl*]-*carbamidsäure-methylester*, [Carbanilsäure-carbonsäure-(2)]-dimethylester, Isatosäuredimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure-methylester (S. 317) mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (E. ERDMANN, *B.* **32**, 2171). Aus Isatosäure-exo-methylester (S. 344) durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (E. E.). Durch Einw. von 40 g N-Brom- oder N-Chlor-phthalimid (Syst. No. 3219) auf eine Lösung von 4 g Natrium in 200 ccm absol. Methylalkohol (BREDT, HOF, *B.* **33**, 24; BAYER & Co., D. R. P. 119661; *C.* **1901** I, 977). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (E. E.; B., H.; BAY. & Co., D.R.P. 119661). Kp_{12}: 165—166° (B., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, schwer in siedendem Wasser (E. E.). — Wird von überschüssiger alkoholischer Kalilauge zu Anthranilsäure verseift (E. E.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge Isatosäure-exo-methylester (S. 344) (BAY. & Co., D.R.P. 113762; *C.* **1900** II, 794).

N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-N'-[2-carbomethoxy-benzoyl]-harnstoff, N-[2-Carbomethoxy-anilinoformyl]-phthalamidsäure-methylester $C_{18}H_{16}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. konz. Natriummethylatlösung auf N-Chlor- oder N-Brom-phthalimid (Syst. No. 3219) (BREDT, HOF, *B.* **33**, 26). — F: 142° bis 143° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Die aus Chloroform abgeschiedenen Krystalle werden erst bei 100—110° chloroformfrei.

2-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester, N-Carbäthoxy-anthranilsäure-äthylester, [2-Carbäthoxy-phenyl]-urethan, [Carbanilsäure-carbonsäure-(2)]-diäthylester, Isatosäurediäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf N-Chlor- oder N-Brom-phthalimid (Syst. No. 3219) (BREDT, HOF, *B.* **33**, 25; BAYER & Co., D. R. P. 119661; *C.* **1901** I, 977). — Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). F: 43—44°; Kp_{10}: 174° (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). Leicht löslich in Ligroin und Äther (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung Isatosäure-exo-äthylester (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 113762; *C.* **1900** II, 794). — $NaC_{12}H_{14}O_4N$. Pulver (BR., H.; BAY. & Co., D.R.P. 119661).

2-Thioureido-benzoesäure-äthylester, [2-Carbäthoxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Anthranilsäure-äthylester (S. 319) und Rhodankalium (RUPE, *B.* **30**, 1098). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 120° bis 121°. — Geht bei 125° in 4-Oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

2-Carbäthoxyamino-benzamid, [N-Carbäthoxy-anthranilsäure]-amid, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid (S. 320) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (ABT, *J. pr.* [2] **39**, 142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und Alkohol.

2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(2)-anilid $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu S. 321 Anm.

N-[2-Carbäthoxyaminoformyl-phenyl]-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-[2-Carbäthoxyaminoformyl-phenyl]-allophansäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure in Äther und Carbäthoxyl-isocyanat (Bd. III, S. 36) (DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2396). — Krystalle (aus Alkohol). Fällt bei 200° zu einer undurchsichtigen Masse zusammen, geht nach weiterem Sintern bei ca. 225° unter Zersetzung in eine gelbgrüne Masse über. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Aceton, Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. — Kaliumsalz. Nadeln.

N.N'-Bis-[2-aminoformyl-phenyl]-guanidin $C_{15}H_{15}O_2N_5$ = HN:C(NH·C_6H_4·CO·$NH_2)_2$ bezw. H_2N·CO·C_6H_4·NH·C(NH_2):N·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus heißen wäßrigen Lösungen von Anthranilsäureamid und Bromcyan (Bd. III, S. 39), am besten bei Gegenwart von Natriumacetat (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 37). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290°. Sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Fluorescenz, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und Anthranilsäure. — Chromat. Orangefarbene Blättchen. — Pikrat $C_{15}H_{15}O_2N_5$ + $C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nädelchen (aus heißem Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 280°.

2-Ureido-benzonitril, [2-Cyan-phenyl]-harnstoff $C_8H_7ON_3$ = H_2N·CO·NH·C_6H_4·CN. *B.* Aus 1,6 g salzsaurem Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 1 g Kaliumcyanat (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 632). — Blättchen (aus Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in Alkoholen, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2-[ω-Phenyl-ureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[2-cyan-phenyl]-harnstoff, 2-Cyan-carbanilid $C_{14}H_{11}ON_3$ = C_6H_5·NH·CO·NH·C_6H_4·CN. *B.* Aus 3 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 3 g Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) unter Kühlung in äther. Lösung (P., S., *B.* **29**, 632). — Blättchen (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[2-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 2-Cyan-thiocarbanilid $C_{14}H_{11}N_3S$ = C_6H_5·NH·CS·NH·C_6H_4·CN. *B.* Aus 2,4 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 3 g Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in alkoh. Lösung (P., S., *B.* **29**, 632). — Krystallpulver (aus heißem Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in heißem Amylalkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-benzonitril], N.N'-Thiocarbonyl-di-anthranilsäure-dinitril, N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 2.2'-Dicyan-thiocarbanilid $C_{15}H_{10}N_4S$ = CS(NH·C_6H_4·CN$)_2$. *B.* Bei 24 stdg. Kochen von 4 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelkohlenstoff (P., S., *B.* **29**, 632). Aus Anthranilsäure-nitril und xanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in alkoh. Lösung (P., S.). — Blättchen (aus heißem Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in Amylalkohol, schwer löslich bezw. unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2-[Carbomethoxy-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-carbomethoxy-anthranilsäure, Methyl-[2-carboxy-phenyl]-carbamidsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_4N$ = CH_3·O_2C·N(CH_3)·C_6H_4·CO_2H. *B.* Durch Schütteln des Kaliumsalzes der N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in Wasser mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (HOUBEN, *B.* **42**, 3193). — Krystalle (aus Wasser). F: 137—138°.

2-[Carbäthoxy-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-carbäthoxy-anthranilsäure, Methyl-[2-carboxy-phenyl]-urethan $C_{11}H_{13}O_4N$ = C_2H_5·O_2C·N(CH_3)·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Schütteln des Kalium- oder Natriumsalzes der N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in Wasser mit Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (H., *B.* **42**, 3193). — Nadeln (aus Wasser). F: 118°.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{16}H_{14}O_4N_2$ = C_6H_5·NH·CO·N(CO·CH_3)·C_6H_4·CO_2H. *B.* Aus N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (FORTMANN, *J. pr.* [2] **55**, 135). — Krystalle (aus Benzol). F: 175°.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff $C_{21}H_{16}O_4N_2$ = C_6H_5·NH·CO·N(CO·C_6H_5)·C_6H_4·CO_2H. *B.* Aus N-Benzoyl-anthranilsäure (S. 340) und Phenylisocyanat (F., *J. pr.* [2] **55**, 135). — F: 165°.

O-Äthyl-N.N'-bis-[2-carboxy-phenyl]-isoharnstoff $C_{17}H_{16}O_5N_2$ = HO_2C·C_6H_4·NH·C(O·C_2H_5):N·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Vermischen von 6 g salzsaurer Anthranilsäure (S. 317) mit 4 g Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) (SANDMEYER, *B.* **19**, 2656). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Kaum löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in Eisessig und in heißem Alkohol. Unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak. — $AgC_{17}H_{15}O_5N_2$ (bei 120°).

d) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Glykolsäure.

2-Carboxy-anilinoessigsäure, Anilinoessigsäure-o-carbonsäure, N-[2-Carboxy-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man verdampft die Lösung der Alkalisalze von 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) oder von 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) und Glykokoll (Bd. IV, S. 333) zur Trockne und erhitzt das Salzgemenge auf 220° (Höchster Farbw., D. R. P. 125456; *C.* **1901** II, 1185). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Glykokoll durch Erhitzen der Alkalisalze mit Alkalicarbonaten in wäßr. Lösung (Hö. Fa., D. R. P. 142506; *C.* **1903** II, 80), zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen (Hö. Fa., D. R. P. 142507; *C.* **1903** II, 81). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Oxalyldiglycin (Bd. IV, S. 358) in Form der Alkalisalze in Gegenwart kohlensaurer Alkalien und bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen (Hö. Fa., D. R. P. 143902; *C.* **1903** II, 610). Man kocht 6,8 Tle. Anthranilsäure (S. 310) und 4,7 Tle. Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) mit 50 Tln. Wasser 2 Stdn. am Rückflußkühler (Badische Anilin- u. Sodaf. D. R. P. 56273; *Frdl.* **3**, 281), zweckmäßig unter Zusatz von etwas Soda (Heumann, *B.* **23**, 3433). Bei mehrstündigem Kochen von 25 g Anthranilsäure mit 20,6 g Chloressigsäure, 32,8 g Natriumcarbonat und 1 l Wasser (Mauthner, Suida, *M.* **9**, 728), neben Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 127178; *C.* **1902** I, 151). Entsteht in Form der schwer löslichen sauren Salze aus den neutralen Salzen der Anthranilsäure und Chloressigsäure in wäßr. Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 127178). Man erhitzt Anthranilsäure, deren Salze oder Ester mit Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe (Glycerin, Mannit, Stärke) und Ätzalkali bis zum Eintritt einer durch Gasentwicklung charakterisierten Reaktion (B. A. S. F., D. R. P. 111067; *C.* **1900** II, 549). Aus Anthranilsäure und einer heißen konzentrierten Lösung von Glyoxal-natriumdisulfit, neben [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid] (S. 358) (Hinsberg, Rosenzweig, *B.* **27**, 3254). Aus Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (S. 342) durch elektrolytische Reduktion mit Bleielektroden (Kinzlberger & Co., D. R. P. 163842; *C.* **1905** II, 1699). Durch Verseifung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) (Leonhardt & Co., D. R. P. 120105; *C.* **1901** I, 978). Aus Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (S. 354) in alkal. Lösung durch Kaliumpermanganat, Braunstein oder Kaliumferricyanid (B. A. S. F., D. R. P. 149346; *C.* **1904** I, 847). Aus N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) oder aus N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] durch Verseifung mit Alkalien oder Säuren (Bayer & Co., D. R. P. 102893; *C.* **1899** II, 462). Durch Sättigen der alkal. Lösung der N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 364) mit Schwefeldioxyd (Vorländer, v. Schilling, *B.* **34**, 1646; D. R. P. 121287; *C.* **1901** II, 73). Durch Behandeln der alkal. Lösung der N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure] mit Zinkstaub oder ihrer Lösung in Äther oder in Benzol mit alkoh. Salzsäure (V., v. Sch., D. R. P. 121287). Aus [N-Phenyl-glycin]-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1928) durch Elektrolyse in alkal. Lösung an der Kathode (Kalle & Co., D. R. P. 147228; *C.* **1903** II, 1485). Aus Isatin-N-essigsäure $C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CO$ (Syst. No. 3206) beim Eindampfen der alkal. Lösung unter Abspaltung von Ameisensäure (B. A. S. F., D. R. P. 168292; *C.* **1906** I, 1121).

Nadeln (aus Methylalkohol). F: ca. 215° (Zers.) (V., v. Sch., *B.* **33**, 554 Anm. 1; Jackson, Kenner, *Soc.* **1928**, 580), 218—220° (B. A. S. F., D. R. P. 111067). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (Mau., Su.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (Heu., *B.* **23**, 3432). — Gibt in Eisessiglösung mit 2 At.-Gew. Chlor 4-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 366), mit 4 At.-Gew. Chlor 4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 367) (B. A. S. F., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564). Liefert in Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom 4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 371) (B. A. S. F., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045; vgl. Friedländer, Bruckner, Deutsch, *A.* **388** [1912], 34). In mineralsaurer Lösung entsteht mit 4 At.-Gew. Brom 4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 372) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 216266; *C.* **1909** II, 2104; vgl. Ullmann, Kopetschni, *B.* **44** [1911], 425). Geht durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) über (V., v. Sch., *B.* **33**, 554). Durch Schmelzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Ätzalkalien und Behandeln des Reaktionsproduktes in Wasser mit Luft erhält man Indigo (Syst. No. 3599) (Heumann, *B.* **23**, 3434; B. A. S. F., D. R. P. 56273). Als Nebenprodukt bildet sich bei dieser Alkalischmelze, namentlich wenn man sie in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Eisenpulver vornimmt, Indol (Syst. No. 3069) (B. A. S. F., D. R. P. 152683; *C.* **1904** II, 166). Als Zwischenprodukte kann man Indoxylsäure (Syst. No. 3337) und Indoxyl (Syst. No. 3113) isolieren; erstere entsteht vorzugsweise, wenn man phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 2 Tln. Natriumhydroxyd auf 235—265° erhitzt, letzteres, wenn man phenylglycin-o-carbonsaures Kalium mit 2 Tln. Kaliumhydroxyd auf 280—290° erhitzt (B. A. S. F., D. R. P. 85071; *Frdl.* **4**, 1032). Die Überführung des phenylglycin-o-carbonsauren Natriums in Indoxyl wird zweckmäßig durch Erhitzen mit Natriumamid ausgeführt (Dtsch. Gold- u. Silberscheideanstalt, D. R. P. 137955; *C.* **1903** I, 110). Durch Erhitzen von phenylglycin-

o-carbonsaurem Natrium in wäßr. Lösung mit Methyljodid erhält man N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **35**, 1699). Bei der Veresterung der Phenylglycin-o-carbonsäure auf üblichem Wege wird das Glycin-carboxyl zuerst esterifiziert; so entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenylglycin-o-carbonsäure (MAU., SU.) sowie bei der Behandlung von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (V., v. SCH., *B.* **33**, 554) Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure (s. u.). Erst bei mehrstündigem Kochen mit absol. Alkohol und viel konz. Schwefelsäure entsteht daneben auch [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) (V., v. SCH., *B.* **33**, 554; *A.* **301**, 349). Phenylglycin-o-carbonsäure gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid O.N-Diacetyl-indoxyl (Syst. No. 3113) (BAYER & Co., D. R. P. 113240; *C.* **1900** II, 615). Beim Erhitzen der Phenylglycin-o-carbonsäure selbst und mehrerer ihrer Derivate mit Glycerin und dessen Triacetat entsteht ein Produkt, das, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natronlauge auf 60—70° erwärmt, beim Einleiten von Luft Indigo abscheidet (Chem. Farb. v. HEYDEN, D. R. P. 135638; *C.* **1902** II, 1235). Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Acyl- und Alkyl-Resten auf die Leichtigkeit, mit welcher Derivate der Phenylglycin-o-carbonsäure in Indoxylverbindungen übergehen, sowie über die Wirkung verschiedener Kondensationsmittel: V., *B.* **35**, 1683; V., MUMME, *B.* **35**, 1699. — Verhalten der Phenylglycin-o-carbonsäure im Tierkörper: THESEN, *H.* **23**, 27. — Salze: MAU., SU. — $KC_9H_8O_4N$. Blättchen (aus verd. Alkohol). — $CaC_9H_7O_4N$ (bei 100°). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt. — $BaC_9H_7O_4N + 2 H_2O$. Nadeln.

Phenylglycinmethylester-o-carbonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 150 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **33**, 554). Durch Kochen einer wäßr. Anthranilsäurelösung mit Chloressigsäuremethylester (V., v. SCH.). — F: 160°.

Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenylglycin-o-carbonsäure (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 732). Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 150 ccm Äthylalkohol und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **33**, 554). Aus Anthranilsäure und Chloressigsäureäthylester (V., v. SCH.; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 122687; *C.* **1901** II, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—150° (Ch. F. v. H.), 152° (V., v. SCH.). Leicht löslich in Chloroform und daraus durch Petroläther fällbar (M., SU.).

Phenylglycinamid-o-carbonsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt die Lösung der N-Cyanmethyl-anthranilsäure (s. u.) in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis sich eine Probe in Wasser löst, gießt auf Eis und fällt mit Soda (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120105; *C.* **1901** I, 978). — F: 195°. Löslich in verd. Säuren oder Alkalien. Heiße konz. Salzsäure oder Natronlauge erzeugen Phenylglycin-o-carbonsäure.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-exo-anilid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Anilin (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). — Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 235° (Zers.).

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-anthranilsäure, Phenylglycinnitril-o-carbonsäure $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Blausäure und Formaldehyd auf Anthranilsäure, zweckmäßig in wäßr. Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 117924; *C.* **1901** I, 486). Aus Anthranilsäure-hydrochlorid durch Einw. von Kaliumcyanid und Formaldehyd, zweckmäßig in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (L. & Co., D. R. P. 117924, 120105; *C.* **1901** I, 486, 978) oder in Eisessig bei 80—90° (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 392; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; *C.* **1901** II, 799). Aus äquimolekularen Mengen Anthranilsäure, Kaliumcyanid und Formaldehyd in Äther unter Kühlung (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 989; BU., D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415). Man erwärmt anthranilsaures Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfit-Lösung 8 Stdn. auf 40° und setzt die erhaltene Lösung mit Kaliumcyanid bei 70° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2807; BU., D. R. P. 157909; *C.* **1905** I, 477; vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4082). Durch Einw. von verdünnter wäßriger Kaliumcyanidlösung auf N.N'-Methylen-di-anthranilsäure (S. 332) in der Kälte (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 127). Durch Behandeln von polymerer Methylenanthranilsäure (S. 333) in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1571). Aus dem Natriumsalz der „ω-Sulfomethylanthranilsäure" (S. 332) mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315). Aus dem Anthranilsäureformalid $C_6H_4 \langle {NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot O} \rangle$ (Syst. No. 4278), durch Einw. von Blausäure oder deren Salzen in wäßriger oder alkoholischer Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 158346; *C.* **1905** I, 704). Aus anthranilsaurem Natrium und Glykolsäurenitril (Bd. III, S. 242) beim Erwärmen in wäßrig-

alkoh. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 138098; *C.* **1903** I, 208). Aus anthranilsaurem Natrium und salzsaurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) durch Erwärmen in wäßr. Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 82). — Befreiung von beigemengter Anthranilsäure durch Formaldehyd-Natriumdisulfit: B. A. S. F., D. R. P. 181723; *C.* **1907** I, 1652. — Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 180° (H. E., D. R. P. 123695), 181° (HE., FIE.; HOU., A.), 181° (Zers.) (KOH.), 184° (L. & Co., D. R. P. 117924; BU., SCH., *B.* **39**, 2807). Unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (KOH.), leicht löslich in Aceton und Äther (HE., FIE.); die Lösungen fluorescieren violett (KOH.). Löslich in kaltem verdünntem Ammoniak und Sodalösung (HE., FIE.). Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (KOH.; L. & Co., D. R. P. 120105). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure wird Phenylglycinamid-o-carbonsäure (S. 349) gebildet (L. & Co., D. R. P. 120105). Ammoniumsulfid erzeugt Anilino-thioessigsäure-amid-o-carbonsäure (s. u.) (L. & Co., D. R. P. 120105). Bei der Einw. von Methylalkohol und Mineralsäuren entsteht je nach den Reaktionsbedingungen Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (s. u.) (B. A. S. F., D. R. P. 129375; *C.* **1902** I, 791) oder [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester (s. u.) (L. & Co., D. R. P. 120138; *C.* **1901** I, 1126).

Salze: KOH. $NaC_9H_7O_2N_2 + 5H_2O$. Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). — $Cu(C_9H_7O_2N_2)_2$. Gelblichgrüner Niederschlag; nach dem Trocknen tiefgrün. — $AgC_9H_7O_2N_2$. Weißes Pulver. Ziemlich beständig.

Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure, gelöst in Ammoniak, mit Ammoniumsulfid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120105; *C.* **1901** I, 978). — Schmilzt bei etwa 190° unter Schwärzung und Zersetzung. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure.

Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf Anthranilsäure-methylester (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **33**, 554). Durch partielle Verseifung des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylesters (s. u.) (z. B. mit Natriumäthylat) (V., v. SCH.). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure-methylester (s. u.) oder Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; *C.* **1902** II, 1351). — Schmilzt bei 182° nach vorhergehendem Sintern (V., v. SCH.). Die Lösung in Soda fluoresciert violett (B. A. S. F.).

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 200 ccm Methylalkohol und 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *A.* **301**, 349, 350). Durch 8-stdg. Kochen von 18 kg Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit 100 l Methylalkohol und 15 l Schwefelsäuremonohydrat (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120138; *C.* **1901** I, 1126). Aus Anthranilsäure-methylester und Chloressigsäuremethylester (Höchster Farbw., D. R. P. 111911; *C.* **1900** II, 650). — Blättchen. F: 97° (V., v. SCH.), 93—94° (L. & Co.). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (V., v. SCH.). Die Lösungen in Benzol und Äther fluorescieren blauviolett (V., v. SCH.).

Phenylglycinäthylester-o-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und Chloressigsäureäthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 111911; *C.* **1900** II, 650). — F: 48°.

Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (s. u.) beim Stehen mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779, 137846; *C.* **1902** II, 1351; **1903** I, 108). — F: 195°. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure-methylester (s. o.), bei der Einw. verd. Natronlauge Phenylgylcin-o-carbonsäure.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-methylester-exo-anilid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). Beim Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylesters (s. o.) mit überschüssigem Anilin (V., W.). — F: 140—142°.

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-anthranilsäure-methylester, Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349), gelöst in Wasser mittels Natriumdicarbonats, durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Methylalkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 398; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; *C.* **1901** II, 799; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129562; *C.* **1902** I, 838). Durch Einw. von Methylhalogenid auf Salze der Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (B. A. S. F., D. R. P. 129562, 136779; *C.* **1902** II, 1351). Durch 4-stdg. Kochen von 20 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit 200 Tln. Methylalkohol und ca. 20 Tln. Schwefelsäuremonohydrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129375; *C.* **1902** I, 791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5° (K.; H. E.),

108° (B. A. S. F., D. R. P. 129562, 136779). — Bei der Einw. von Säuren entsteht zuerst Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester (S. 350) (B. A. S. F., D. R. P. 136779), dann Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester (S. 350) (B. A. S. F., D. R. P. 129375, 136779).

Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (S. 350) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141698; *C.* **1903** I, 1244). — F: 178°.

Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloressigsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **33**, 554; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 122687; *C.* **1901** II, 382). Durch partielle Verseifung des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. u.) (V., v. SCH., *B.* **33**, 554). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester (s. u.) oder Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 136779; *C.* **1902** II, 1351). — Schmilzt bei 182° nach vorhergehendem Sintern (V., v. SCH.). Die Lösung in Soda fluoresciert violett (B. A. S. F.). — Erhitzt man das Natriumsalz $NaC_{11}H_{12}O_4N$ mit Essigsäureanhydrid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalien und Oxydationsmitteln, so entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (Ch. F. v. H., D. R. P. 120321; *C.* **1901** I, 1131).

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure 8 Stunden mit 200 ccm absol. Alkohol und 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *A.* **301**, 349). Man läßt Chloressigsäureäthylester auf Anthranilsäureäthylester mit oder ohne Zusatz von kaustischen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in der Wärme einwirken (Höchster Farbw., D. R. P. 111911; *C.* **1900** II, 650). — F: 75° (V., v. SCH.), 73° (H. F.). — Reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester (s. u.) und [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid (S. 352), mit Anilin unter Bildung von [Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid (s. u.) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). Bei gelindem Erwärmen der Lösung in Benzol oder Äther mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht Indoxylsäureäthylester (Syst. No. 3337) (V., v. SCH.). Indoxylsäureäthylester entsteht ferner beim Erhitzen mit Natriumacetanilid (Bd. XII, S. 242) und Xylol auf 120—125° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; *C.* **1905** I, 573).

Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloracetamid (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779, 137846; *C.* **1902** II, 1351; **1903** I, 108). Durch $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (s. o.) mit 10 Tln. konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 130—135°, neben [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid (S. 352) (V., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—182° (V., W.), 180° (B. A. S. F.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (B. A. S. F.). — Beim Kochen mit Säuren entsteht Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester (s. o.), beim Erhitzen mit Natronlauge Phenylglycin-o-carbonsäure (B. A. S. F.).

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). Beim Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. o.) mit überschüssigem Anilin (V., W.). — F: 164° bis 166° (V., W.). — Bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat (V., W.) oder beim Erhitzen mit Natriumacetanilid und Xylol auf 100—110° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; *C.* **1905** I, 573) entsteht Indoxylsäureanilid (Syst. No. 3337).

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure-äthylester, N-Cyanmethyl-anthranilsäureäthylester, Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure und Äthylbromid beim Erhitzen mit Alkohol und Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; *C.* **1902** II, 1351). Aus dem Silbersalz der Phenylglycinnitril-o-carbonsäure und Äthyljodid (H. ERDMANN, D. R. P. 123695; *C.* **1901** II, 799; KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 397). Beim Kochen von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit Äthylalkohol und Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 129375; *C.* **1902** I, 791). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure, gelöst in Wasser mittels Natriumdicarbonats durch Behandlung mit Diäthylsulfat in Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (H. ERDMANN, D. R. P. 123695; *C.* **1901** II, 799). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89° (K.; H. E.; B. A. S. F., D. R. P. 129375). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser (K.). — Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester mit 3 Tln. konz. Salzsäure und 3 Tln. Wasser entsteht Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester (s. o.) (B. A. S. F., D. R. P. 136779).

Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester (S. 351) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141698; *C.* **1903** I, 1244). — F: 188°.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (S. 351) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 130—135°, neben Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). — Blättchen (aus Wasser). F: 198° bis 200°.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-amid-exo-anilid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 135638; *C.* **1902** II, 1235). — F: 185°.

2-Cyan-anilinoessigsäure, N-[2-Cyan-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäurenitril $C_9H_8O_2N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Anthranilsäure-nitril (S. 322) und Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 206903; *C.* **1909** I, 807). — Krystalle. Schmilzt bei 197° unter Zersetzung nach vorhergegangenem Sintern. — Beim Erhitzen mit wäßr. Alkalien entsteht Indoxylsäure (Syst. No. 3337) bezw. Indoxyl (Syst. No. 3113).

N-Methyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit Methyljodid (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **35**, 1699). — Krystalle. Schmilzt bei etwa 189° unter Zersetzung. — Läßt sich nicht in wäßriger, wohl aber in alkoholischer Lösung als zweibasische Säure titrieren. Zeigt keine Eisenchloridreaktion und ist unbeständig gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.

Dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] mit Methylalkohol und Schwefelsäure (V., M., *B.* **35**, 1700). Aus N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] oder Phenylglycin-o-carbonsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (V., M.). — Öl. Löslich in verd. Salzsäure. — Geht mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien leicht in Indoxylderivate über.

N-Äthyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Äthyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit Äthyljodid oder Äthylbromid (V., M., *B.* **35**, 1699). Aus N-Äthyl-anthranilsäure und Chloressigsäure (V., M.). — F: 184—186° (Zers.).

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-benzyl-glycin, N-Benzyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{16}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit Benzylchlorid (V., M., *B.* **35**, 1699). Aus N-Benzyl-anthranilsäure und Chloressigsäure (V., M.). — Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190° unter Zersetzung.

Dimethylester $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Benzyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (s. o.) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (V., M., *B.* **35**, 1700). — F: 82—83°.

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt eine alkal. Lösung der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122473; *C.* **1901** II, 380; VORLÄNDER, *B.* **35**, 1685) oder mit Acetylchlorid (V.). Aus den sauren Salzen der Phenylglycin-o-carbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in wäßr. Suspension (B. A. S. F., D. R. P. 151435; *C.* **1904** I, 1585). Aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, MUMME, D. R. P. 147633; *C.* **1904** I, 66). Durch Verseifung des N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (S. 353) mit Alkalien (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 557). Durch Oxydation von N-o-Tolyl-N-acetyl-glycin (Bd. XII, S. 815) mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 102893; *C.* **1899** II, 462). — Krystalle (aus Wasser oder Methylalkohol). Schmilzt bei etwa 214° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern (V.). 100 ccm der bei 8° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,194 g Säure (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,05\times10^{-3}$ (V.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° Indigosulfonsäuren (V., W.). Läßt sich schon unterhalb 50° durch Alkohole in Gegenwart von Mineralsäure glatt esterifizieren (BAYER & Co., D. R. P. 132422; *C.* **1902** II, 169).

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-äthylester, N-Acetyl-[phenylglycin-äthylester-o-carbonsäure] $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Halbesterifizierung der N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) (VORLÄNDER, MEUSEL, *B.* **33**, 3184). — F: 86—87° (V., M.). 100 ccm der bei 13° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,40 g (V., *B.* **35**, 1686). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,8\times10^{-4}$ (V.).

N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-methylester, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester (S. 350) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 117059; *C.* **1901** I, 347). — F: 83° (B. & Co.), 81—82°; Kp_{30}: 205—212° (geringe Zers.) (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1686). — Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung N-Acetyl-indoxylsäure-methylester (Syst. No. 3337) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82).

2-[Acetyl-cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-N-acetyl-anthranilsäure-methylester, N-Acetyl-[phenylglycinnitril-o-carbonsäure-methylester] $C_{12}H_{12}O_3N_2 = NC\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (S. 350) und Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1686) in Gegenwart von Natriumacetat (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 401; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; *C.* **1901** II, 799). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Ligroin). Schmeckt bitter (K.). F: 81—83° (V.), 82—83° (K.), 83° (H. E., D. R. P. 123695). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (K.). — Liefert, mit Naphthalin gemischt und mit Kali bei 150—170° verschmolzen, ein gelbes Salz, das in wäßr. Lösung bei der Oxydation durch Luft Indigo gibt (H. E., *J. pr.* [2] **63**, 391; D. R. P. 123695).

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester] $C_{13}H_{15}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Halbverseifung des N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. u.) (VORLÄNDER, MEUSEL, *B.* **33**, 3184). — F: 130—132° (V., M.). 100 ccm der bei 13° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,41 g Ester (V., *B.* **35**, 1686). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,0\times10^{-4}$ (V.).

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-äthylester, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizierung der N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (VORLÄNDER, MEUSEL, *B.* **33**, 3184). Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 117059; *C.* **1901 I**, 347; V., WEISSBRENNER, *B.* **33**, 556; V., M.). — Tafeln oder Prismen (aus Äther oder Petroläther). Schmilzt bei 63—64°; siedet unter 15 mm Druck bei 214—218° fast unzersetzt (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1686). — Gibt mit Alkali eine rotgelbe Schmelze, aus deren wäßr. Lösung beim Einleiten von Luft Indigo ausfällt (B. & Co., D. R. P. 138177; *C.* **1903** I, 211; V., W.). Durch alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht in der Kälte N-Acetyl-indoxylsäure-äthylester (Syst. No. 3337) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82), in der Wärme Indoxylsäure-äthylester (V., W.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entstehen Indigosulfonsäuren (V., W.).

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-propionyl-glycin-äthylester, N-Propionyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester durch Acylierung (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1686). — F: 64—66°.

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Phenylglycin-o-carbonsäure in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1685). Aus N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (s. u.) durch Verseifung (V.). Durch Oxydation von (nicht näher beschriebenem) N-o-Tolyl-N-benzoyl-glycin mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 102893; *Frdl.* **5**, 402). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (B. & Co.), gegen 195° (Zers.) (V.).

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester] $C_{18}H_{17}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylglycin-o-carbonsäureäthylesters (S. 351) mit Benzoylchlorid und Sodalösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207; *C.* **1903** I, 304). — F: 141—143°.

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin-äthylester, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{20}H_{21}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) und Benzoylchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82; vgl. VORLÄNDER, *B.* **35**, 1685). — F: 53—54° (L. & Co.), 51—52° (V.).

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin-äthylester, N-Carbäthoxy-[phenylglycinäthylester-o-carbonsäure] $C_{14}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure (S. 349) und Chlorameisensäureäthylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207; *C.* **1903** I, 304). — F: 114—116°.

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin, N-Carbäthoxy-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester] $C_{14}H_{17}O_6N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylglycin-o-carbonsäureäthylesters (S. 351) und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Sodalösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207); *C.* **1903** I, 304). — F: 106—108°.

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbomethoxy-glycin-äthylester, N-Carbomethoxy-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{15}H_{19}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester und Chlorameisensäuremethylester (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82). — F: 60—61°.

N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin-äthylester, N-Carbäthoxy-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester $C_{16}H_{21}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester und Chlorameisensäureäthylester (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127648; *C.* **1902** I, 337; VORLÄNDER, *B.* **35**, 1686). — F: 50° (L. & Co.), 48—50° (V.), 48° (B. A. S. F.); Kp: oberhalb 360°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. A. S. F.).

Anthranilsäure-N.N-diessigsäure, [2-Carboxy-phenyl]-iminodiessigsäure, Anilin-N.N-diessigsäure-o-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_6N = (HO_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure und 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure in neutraler Lösung oder aus phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium bei 2-stdg. Kochen in wäßr. Lösung (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **33**, 3182; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127178, 128955; *C.* **1902** I, 151, 690)[1]). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). F: ca. 212° (Zers.) (V., M.), 215° (B. A. S. F., D. R. P. 128955). — Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln entsteht zunächst Phenylglycin-o-carbonsäure, dann Anthranilsäure (B. A. S. F., D. R. P. 149346; *C.* **1904** I, 847). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Indoxyl-N-essigsäure (Syst. No. 3113), beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkali auf 200° Indoxylsäure-N-essigsäure (Syst. No. 3337), beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkali und Kalk auf 300° entsteht ein Produkt, das, in wäßr. Lösung mit Luft oxydiert, Indigo abscheidet (B. A. S. F., D. R. P. 128955; vgl. V., M.).

Trimethylester $C_{14}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-N.N-diessigsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (V., M., *B.* **33**, 3182). — F: 62°.

2-Glykoloylamino-benzoesäure, N-Glykoloyl-anthranilsäure $C_9H_9O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Glykolsäure (Bd. III, S. 228) (Höchster Farbw., D. R. P. 153576; *C.* **1904** II, 678). — F: 167°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 153576). — Liefert beim Schmelzen mit Alkali ein Produkt, das in wäßriger Lösung mit Luft oxydiert, Indigo abscheidet (H. F., D. R. P. 153577; *C.* **1904** II, 679).

e) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen, Oxo-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

α-[2-Carboxy-anilino]-propionitril, N-[2-Carboxy-phenyl]-alaninnitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylidenanthranilsäure (S. 333) in Methylalkohol mit wäßr. Blausäure auf 60—75° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). — F: 192°.

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer im geschlossenen Rohr auf ca. 125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145605; *C.* **1903** II, 1099; ULLMANN, *A.* **355**, 352). Beim Erhitzen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und Anthranilsäure bei Gegenwart von Kupfer mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 115—120° (H. F., D. R. P. 148179; *C.* **1904** I, 412; vgl. U.) oder beim Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit Anthranilsäure und wasserfreier Soda bei Gegenwart von etwas Kupfer in

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von JACKSON, KENNER (*Soc.* **1928**, 579).

möglichst wenig Amylalkohol (U.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 295° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol (U.). — Natriumsalz. Sehr wenig löslich in verd. Natronlauge (H. F., D. R. P. 145605). — Saures Kaliumsalz. Krystallnadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmen verdünnten Alkalien (H. F., D. R. P. 148179).

2-Salicoylamino-benzoesäure, N-Salicoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876) mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (MEYER, *A.* **351**, 279). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 212°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. — Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure 6-Oxo-2-[2-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\ N{=}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4300).

2-Anisoylamino-benzoesäure, N-Anisoyl-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. X, S. 356) (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3404). — *Darst.* Durch Einw. von Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) auf Anthranilsäure in verd. Natronlauge (P., W.). — Spieße (aus Alkohol). F: 232° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol, Eisessig oder Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Äther, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

[2-Carboxy-anilino]-malonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 28 g Anthranilsäure und 24 g Brommalonester (Bd. II, S. 594) in 200 ccm Wasser (VORLÄNDER, KOETTNITZ, *B.* **33**, 2467). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rotbraun. — Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 3707). Beim Schmelzen mit Ätzkali bildet sich Indoxyl (Syst. No. 3113) bezw. Indigo (Syst. No. 3599).

1-[2-Carboxy-phenyliminoacetyl]-semicarbazid $C_{10}H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid (GÄRTNER, *A.* **332**, 243). — Gelbliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich bei 278—280°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $Ca(C_{10}H_9O_4N_4)_2 + 11\,H_2O$. Nadelbüschel. Geht beim Kochen mit Wasser in ein schwer lösliches Salz über. — $Ba(C_{10}H_9O_4N_4)_2 + 9^1/_2H_2O$. Nadeln.

N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin $C_{17}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) mit Anthranilsäure in Toluol-Lösung oder wäßr. Lösung (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 295°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser; löslich in konz. Salzsäure und in Alkalien.

2-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, N-Acetoacetyl-anthranilsäure, Acetessigsäure-[2-carboxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) (PELLIZZARI, *G.* **21** I, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Äther.

5.6-Dimethoxy-2-[2-carboxy-phenyliminomethyl]-benzoesäure bezw. 6.7-Dimethoxy-3-[2-carboxy-anilino]-phthalid $C_{17}H_{15}O_6N = HO_2C\cdot(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\\ CO\end{smallmatrix}>O$, **Opiansäure-[2-carboxy-anil]**. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Opiansäure (Bd. X, S. 990) und Anthranilsäure (LIEBERMANN, *B.* **29**, 2035). — Krystalle. F: 231°.

N.N'-Äthylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Äthylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Anthranilsäure-äthylester

mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid, zweckmäßig unter Zusatz von Zink- oder Calciumcarbonat, auf 140—160°; man verseift den Diäthylester durch Erwärmen mit alkoh. Kali (FRÄNKEL, SPIRO, *B.* **28**, 1686; D. R. P. 83056; *Frdl.* **4**, 1031). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 213° bis 214°. Kaum löslich in Wasser, schwer in den meisten organischen Solvenzien; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260—300° entsteht eine Verbindung, die sich an der Luft zu Indigo oxydiert.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°; unlöslich in verd. Salzsäure (F., SP., *B.* **28**, 1686).

N.N'-Pentamethylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Pentamethylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pentamethylendiamin $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_2[CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Anthranilsäure und Pentamethylenbromid beim Kochen in methylalkoholischer Lösung (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 857). — Nadeln. F: 171°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Wasser.

3'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4 g 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 328), 10,5 g Zinnchlorür, 10 ccm rauchender Salzsäure und etwas Alkohol (ULLMANN, *A.* **355**, 331). — Farblose Nadeln (aus Toluol). F: 166° (Zers.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig; die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen grün.

4'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g 2-Chlor-benzoesäure, 5 g p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in 12 ccm Amylalkohol in Gegenwart von 5 g Kaliumcarbonat und 0,1 g Kupfer bei 140—150° (ULLMANN, *A.* **355**, 334). Aus Anthranilsäure und 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Amylalkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer oder dessen Salzen (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931). Aus 4'-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2')-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1923) mit 60%iger Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (ULLMANN, D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429). — Nadeln (aus Xylol). F: 205° (Zers.); unlöslich in Ligroin und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; die Lösung in verd. Salzsäure färbt sich an der Luft violett (U., *A.* **355**, 335).

N.N'-p-Phenylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-p-phenylendiamin $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben 4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 328) bei 3½-stdg. Erhitzen von Anthranilsäure und p-Dibrom-benzol in Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferchlorür und Kupfer auf 140—150° (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931; ULLMANN, MAAG, *B.* **39**, 1694). Aus 4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) und Anthranilsäure in Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferchlorür (U., M.). — Blättchen (aus Pyridin). Färbt sich bei 276° dunkel und schmilzt bei 286° (U., M.), bei 288° (G., U.) unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, leicht in siedendem Pyridin mit grüner Farbe (U., M.). Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch etwas Salpeter oder Kaliumdichromat kirschrot (U., M.).

4'-Chlor-2'.6'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_3Cl = (H_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Chlor-2'.6'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 329) mit Zinn und Salzsäure (JOURDAN, *B.* **18**, 1455). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 235° und schmilzt bei 245° unter starker Gasentwicklung. Schwer löslich in heißem Wasser, Äther und in heißem Alkohol, kaum löslich in Benzol und Ligroin. Wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd.

N.N'-o-Xylylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-o-Xylylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-o-xylylendiamin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) und Anthranilsäure in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **31**, 631). — Prismen (aus Acetessigester). Bräunt sich von 245° ab und schmilzt bei 259—260° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — Silbersalz. Weißer pulveriger Niederschlag (aus viel siedendem Wasser). — Calcium- und Barium-Salz. Krystallinische Pulver (aus heißem Wasser).

N.N'-m-Xylylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-m-Xylylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-m-xylylendiamin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus m-Xylylenbromid und Anthranilsäure in Alkohol (HALFPAAP, *B.* **36**, 1673). — Hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. F: 247° (Zers.). — $K_2C_{22}H_{18}O_4N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{22}H_{18}O_4N_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Fe_2(C_{22}H_{18}O_4N_2)_3$. Dunkelbrauner Niederschlag. Sintert bei 280°, ohne bis 300° zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-benzidin $C_{26}H_{20}O_4N_2 = [-C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in Amylalkohol (KADIERA, *B.* **38**, 3577). — F: 278° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Essigsäure und Pyridin, schwer in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Erwärmen auf 285° entsteht N.N'-Diphenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 223).

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-benzoesäure, N-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthranilsäure, N-[2-Carboxy-phenyl]-leukauramin $C_{24}H_{27}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen der alkoh. Lösung von äquimolekularen Mengen Anthranilsäure und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 373). — Prismen (aus Chloroform). F: 173°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — Wird bei längerem Kochen mit Alkohol wieder zerlegt.

3-Chlor-2.5-bis-[2-carboxy-anilino]-hydrochinon-1.4-dibenzoat $C_{34}H_{23}O_8N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon (s. u.) mit Benzoylchlorid (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 878; *Bl.* [3] **13**, 749). — Ockerfarben, amorph. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

$O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$; $\cdot Cl$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

β-[2-Carbomethoxy-anilino]-butyraldehyd-[2-carbomethoxy-anil] $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und Acetaldehyd in wäßrig-salzsaurer Lösung (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 261). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146°.

2-[4-Amino-benzalamino]-benzoesäure, [4-Amino-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$ stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) in alkoh. Lösung (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 1684). — Dunkelrote, blauschimmernde Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 225—227° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure, 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon $C_{20}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5—6 stdg. Erwärmen von 1,5 Mol.-Gew. Chinon (Bd. VII, S. 609) mit 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Alkohol auf 50° (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 685, 878; *Bl.* [3] **13**, 746; vgl. SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, [1914], 479). — Braunrote Blättchen. Wird bei ca. 315° teigig und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol und Ligroin, kaum löslich in Wasser, Äther und Chloroform, wenig in Alkohol. — Liefert ein Dinitrosoderivat. — $K_2C_{20}H_{12}O_6N_2 + 2H_2O$. Nadeln.

O; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$; O

2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon-mono-[2-carboxy-anil] $C_{27}H_{19}O_7N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(:O)(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon beim Kochen von 1,5 Mol.-Gew. Chinon mit 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Eisessig; man filtriert von 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon ab und engt das Filtrat ein (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 686; *Bl.* [3] **13**, 748). — Schwarz. Erweicht unter 100° und schmilzt gegen 145° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure, 3.6-Dichlor-2.5-bis-[2-carboxy-anilino]-chinon $C_{20}H_{12}O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 6,345 g Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634), gelöst in 90 ccm Alkohol-Essigester (1 Tl. Alkohol, 1 Tl. Essigester), mit 2,74 g Anthranilsäure, gelöst in 30 ccm Alkohol-Essigester, auf 70—80° (ASTRE, *Bl.* [3] **15**, 1027). — Nadeln. Wird gegen 300° teigig. Unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und Äther, ziemlich in Alkohol mit grüngelber Farbe.

O; $Cl\cdot$; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$; $\cdot Cl$; O

5.5'-Bis-[2-carboxy-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), „Lignonblau-o-dicarbonsäure" $C_{28}H_{22}O_8N_2$ =
$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CH_3)=\!=\!=CH}{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H):CH}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=\!=C(O\cdot CH_3)}{CH:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)}>CO$. Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* **42**, 1852. — *B.* Aus Cörulignon (Bd. VIII, S. 537) und Anthranilsäure in Eisessig; man befreit den Niederschlag von Eisessig und behandelt ihn dann mit Sodalösung, wobei das Natriumsalz ungelöst bleibt; es wird mit Mineralsäure zerlegt (LIEBERMANN, FLATAU, *B.* **30**, 241). — Violette Flocken (L., F.).

2-Carboxy-anilinoessigsäure-[2-carboxy-anilid], [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid] $C_{16}H_{14}O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) aus 1 Mol.-Gew. Glyoxal-natriumdisulfit (Bd. I, S. 761) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Anthranilsäure; man trennt die Säuren durch heißes Wasser, in dem 2-Carboxy-anilinoessigsäure-[2-carboxy-anilid] unlöslich ist (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3253). — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Unlöslich in Wasser.

2-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester, N-[N-Methyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von wäßriger Methylaminlösung auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 164; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{11}H_{14}O_3N_2+HCl$. Weiße Kryställchen (aus Alkohol + Äther). F: 202°.

2-[(N.N-Dimethyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester, N-[N.N-Dimethyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Dimethylaminlösung auf N-[Chloracetyl]-anthranilsäure-methylester (E., O., *A.* **311**, 164; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{12}H_{16}O_3N_2+HBr$. Weiße Kryställchen (aus absol. Alkohol). F: 195° (Zers.).

2-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester, N-[N-Äthyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von wäßriger Äthylaminlösung auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (E., O., *A.* **311**, 164; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{12}H_{16}O_3N_2+HCl$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 191° (Zers.).

2-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester, N-[N.N-Diäthyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von absolut-alkoholischem Diäthylamin auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester auf dem Wasserbade (E., O., *A.* **311**, 165; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{14}H_{20}O_3N_2+HBr$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 120°.

2-[2-Amino-benzamino]-benzoesäure, N-[2-Amino-benzoyl]-anthranilsäure, Anthranoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure (S. 341) in heißem Alkohol mit salzsaurer Titantrichloridlösung (MEYER, *A.* **351**, 274; SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 128). Beim Erwärmen von Anthranoyl-anthranilsäure-methylester bezw. -äthylester (S. 360) mit wäßrig.-alkoholischer Natronlauge (SCHROETER, *B.* **40**, 1618). Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) mit Natriumhypochloritlösung in Gegenwart von Natronlauge neben anderen Produkten (MOHR, KÖHLER, *B.* **39**, 1057; MEYER, *B.* **39**, 1451; MOHR, KÖHLER, ULRICH, *J. pr.* [2] **79**, 281; **80**, 1, 14, 18, 22). Man übergießt 1,63 g Isatosäureanhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 4298) mit 50 ccm Wasser, trägt bei Siedehitze ca. $^1/_2$ Mol.-Gew. 1,5 n-Kalilauge langsam ein und säuert nach dem Erkalten vorsichtig mit Eisessig an (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **79**, 304). Man verrührt 8,15 g Isatosäureanhydrid und 6,85 g Anthranilsäure mit 10 ccm Wasser und fügt bei 50° allmählich 71 ccm 1,15 n-Natronlauge hinzu; die klare Lösung wird mit Eisessig angesäuert (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **79**, 320). Beim Erhitzen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) mit alkoh. Kali, neben Anthranilsäure (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3478). — *Darst.* Man trägt in eine auf —3° abgekühlte Lösung von 14,7 g Phthalimid in 50 ccm 2n-Natronlauge im Laufe von 7 Minuten eine Natriumhypochloritlösung ein, enthaltend 7,5 g NaOCl und 0,8 g NaOH, dargestellt durch Einleiten von Chlor in 2n-Natronlauge, und erwärmt bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung auf dem Dampfbade (2—3 Stdn.); das ausgeschiedene Natriumsalz wäscht man mit wenig kaltem Wasser und zersetzt es in wäßr. Lösung mit Eisessig (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 22). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202° (MOHR, KÖ., U. *J. pr.* [2] **80**, 28), 203° (MEYER, *A.* **351**, 274), 203—204° (SCHR.; SCHR., EI.).

Zersetzt sich bald oberhalb des Schmelzpunktes unter Wasserabspaltung; bei längerem Erhitzen tritt CO_2-Abspaltung ein unter Bildung hochmolekularer Anhydroprodukte (SCHR.; SCHR., EI.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Äther; die Lösungen in Äther oder Benzol fluorescieren blau, nicht aber die alkoh. Lösung; 1 g löst sich in ca. 340 ccm siedendem Benzol oder in 33—35 ccm siedendem 50-volumprozentigem Alkohol; löslich in kalter, überschüssiger Sodalösung; leicht löslich in verd. Salzsäure (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 28). — Bei der Einw. von Thionylchlorid erhält man das Hydrochlorid des 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazins $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4383) (SCHR.; SCHR., EI.; MOHR, KÖ., *J. pr.* [2] **80**, 539). Mit salpetriger Säure entsteht [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N=N\end{matrix}$ (Syst. No. 3876) (MEYER, *A.* **351**, 278). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Anthranilsäure (A., SCHM., GR., *B.* **35**, 3479). Anthranoyl-anthranilsäure liefert beim kurzen Erwärmen mit genau 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 100° Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure (s. u.) (A., SCHM., GR.; MOHR, KÖ., *B.* **40**, 997; *J. pr.* [2] **80**, 535). Gibt bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4383) (MOHR, KÖ., *B.* **40**, 997; *J. pr.* [2] **80**, 521, 537). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser (MEYER, *A.* **351**, 269). — Lithiumsalz. Viel leichter löslich als das Ammoniumsalz (MEYER, *A.* **351**, 269). — $NaC_{14}H_{11}O_3N_2 + 2{,}5H_2O$. Nadeln mit schwach blauviolettem Schimmer. 1 Tl. löst sich in 12—13 Tln. Wasser von 20—25°; ziemlich leicht löslich in Alkohol; sehr wenig löslich in verd. Natronlauge (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 30). — $KC_{14}H_{11}O_3N_2$ (bei 110°) (A., SCHM., GR.). Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Kalilauge (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 32). — $Cu(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$. Grasgrüne Nadeln (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 33). — $Cu(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2 + H_2O$. Hellgrüne mikroskopische Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 32). — Bariumsalz. Prismen. Schwer löslich (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] **80**, 32). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure (MEYER, *A.* **351**, 274, 278; MOHR, KÖ., *B.* **39**, 1057). — Sulfat. Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem, namentlich säurehaltigem Wasser (MEYER, *A.* **351**, 278). — Nitrat. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, namentlich säurehaltigem Wasser (MEYER, *A.* **351**, 278).

Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von 0,5 g Anthranoyl-anthranilsäure mit 0,2 g Essigsäureanhydrid auf 100° (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* **35**, 3479; MOHR, KÖHLER, *J. pr.* [2] **80**, 521, 535). Durch Kochen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) mit Sodalösung (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 1188; vgl. A., SCH., G.). Man erhitzt „Acetylanthranil" $C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) und Anthranilsäure zunächst $^1/_2$ Stde. auf 125° und dann 2 Stdn. auf 100°; daneben entsteht 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (A., SCH., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226° (KOW., N.), 225—226° (A., SCH., G.), 221,5—222° (M., KÖ.). — Liefert bei etwa 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (M., KÖ.). — Ammoniumsalz. Weiße Nadeln (M., KÖ.). — Natriumsalz. Schwer löslich in überschüssiger Natronlauge oder Sodalösung (M., KÖ.).

[2-Nitro-benzoyl]-anthranoyl-anthranilsäure $C_{21}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von in Wasser gelöstem anthranoylanthranilsaurem Lithium mit einer äther. Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid (MEYER, *A.* **351**, 275). — Fast farblose Krystalle (aus 96%igem Alkohol). Schmilzt bei 224° unter Gasentwicklung.

Phenacetyl-anthranoyl-anthranilsäure $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — *B.* Durch Kochen einer alkal. Lösung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-benzyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572) (N., *C.* **1902** II, 122). — Farblose Stäbchen. Schmilzt bei 190° unter Aufschäumen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_{22}H_{16}O_4N_2$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag.

Carboxyacetyl-anthranoyl-anthranilsäure $C_{17}H_{14}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — *B.* Durch Erhitzen einer alkal. Lösung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-carboxymethyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3696) (N., *C.* **1902** II, 122). — Stäbchen. Schmilzt bei 190° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien.

Malonyl-bis-[anthranoyl-anthranilsäure] $C_{31}H_{24}O_8N_4 = CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — *B.* Durch Kochen der alkal. Lösung von Bis-[3-(2-carboxy-phenyl)-4-oxo-dihydrochinazolyl-(2)]-methan (Syst. No. 4146) (N., *C.* **1902** II, 122). — Nadeln. Schmilzt bei 263—265° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in organischen Solvenzien; löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren.

Anthranoyl-anthranilsäure-methylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-methylester mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (SCHROETER, *B.* **40**, 1619). Beim Kochen von Anthranoyl-anthranilsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (MEYER, *A.* **351**, 274). — Fast farblose, geruchlose Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 115° (SCH.), 118—119°; schwer löslich in Methylalkohol (M.). — $C_{15}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 175—180°; schwer löslich in heißem Alkohol und in verd. Salzsäure (SCH.).

Anthranoyl-anthranilsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylesters mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (SCHROETER, *B.* **40**, 1619). — Derbe gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 105—106,8°. — Wird durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu Anthranoyl-anthranilsäure verseift. — Hydrochlorid. Schwer löslich in verd. Salzsäure und in heißem Alkohol.

Dianthranoylanthranilsäure $C_{21}H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoyl]-anthranoyl-anthranilsäure in heißem Alkohol mit 20%iger Titantrichloridlösung (MEYER, *A.* **351**, 276). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Amylacetat). Schmilzt bei 228° unter Gasentwicklung, wird gleich darauf fest und zersetzt sich dann erst bei hoher Temperatur. Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in heißem Amylacetat. — Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO—N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N=N\end{matrix}\right.$$

(Syst. No. 3876). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln.

Acetylanthranoylanthranilsäureamid $C_{16}H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot O\\ N=C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}\right.$$

(Syst. No. 4383) beim Kochen mit alkoh. Ammoniak (MOHR, KÖHLER, *J. pr.* [2] **80**, 540; *B.* **40**, 998). — Weiße dünne Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei mittlerer Erwärmungsgeschwindigkeit unter Zersetzung bei 226—227°, bei schnellem Erhitzen bei 232°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-chinazolindihydrid (Syst. No. 3774).

[2-Nitro-benzoyl]-dianthranoylanthranilsäure $C_{28}H_{20}O_7N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dianthranoylanthranilsaurem Lithium und 2-Nitro-benzoylchlorid (MEYER, *A.* **351**, 277). — Kreidiges, schmutzig weißes, krystallinisches Pulver (aus siedendem Methylalkohol). Zersetzt sich zwischen 170° und 200° unter Dunkelfärbung.

Trianthranoylanthranilsäure $C_{28}H_{22}O_5N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoyl]-dianthranoylanthranilsäure in heißer alkoholischer Lösung mit 20%iger Titantrichloridlösung (M., *A.* **351**, 277). — Amorphe, flockige, schmutzigweiße Masse (aus Amylacetat oder Alkoholen). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Anthranoyl-methylanthranilsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure (S. 362) beim Stehen in konz. Schwefelsäure (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 148). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 170°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen. — Kupfersalz. Olivgrüne Nadeln.

Anthranoyl-phenylanthranilsäure $C_{20}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure (S. 342) in wenig siedendem Alkohol mit 25%iger Titantrichloridlösung (SCHR., EI., *A.* **367**, 146). — Gelbliche Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 227° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

f) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

2-Benzolsulfamino-benzoesäure, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure (S. 310) und Benzolsulfochlorid

(Bd. XI, S. 34) in siedendem Xylol (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 1683). Man gibt zu einer Lösung von 1 Tl. Anthranilsäure in 5 Tln. 8%iger Natronlauge allmählich unter Schütteln 1,8 Tle. Benzolsulfochlorid, läßt die Temperatur nicht über 50—60° steigen und sorgt durch weiteren Zusatz von Natronlauge dafür, daß die Reaktion der Lösung alkalisch bleibt (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 104). — Federförmige Krystalle (aus siedendem Eisessig). F: 214—215° (P.), 214° (SCHR., EI., *A.* **367**, 105). D_4^{20}: 1,4255 (P.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln (P.). — Wird durch mehrtägiges Stehen in konz. Schwefelsäure in Anthranilsäure und Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) gespalten (SCHR., EI., *A.* **367**, 158). Erwärmt man 5 Tle. Benzolsulfonylanthranilsäure mit 4 Tln. Phosphorpentachlorid in 15 Tln. Benzol, bis klare Lösung eingetreten und die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten ist, so erhält man N-Benzolsulfonyl-anthranilsäurechlorid (s. u.) (SCHR., EI., *A.* **367**, 105). Erhitzt man Benzolsulfonyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid, ohne Benzol als Verdünnungsmittel zuzusetzen, auf 130° bis 140° oder 140—160° bis zur klaren Schmelze, so entsteht neben Benzolsulfonylanthranilsäurechlorid bisweilen 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N=C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4383) (SCHR., EI., *A.* **367**, 106, 136).

2-p-Toluolsulfamino-benzoesäure, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) in 20%iger Natriumcarbonatlösung (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4274) oder in 8%iger Natronlauge (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 110). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 217° (U., B.; SCHR., EI.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in warmem Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser (U., B.).

2-β-Naphthalinsulfamino-benzoesäure, N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure $C_{17}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und β-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 173) in Benzol (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 112). — Krystalle (aus Eisessig). F: 223°.

2-Benzolsulfamino-benzoesäure-methylester, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-methylester $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Lösen von N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) in Methylalkohol (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 107). — F: 107°. Unlöslich in Alkali. — $NaC_{14}H_{12}O_4NS$. Blättchen.

2-Benzolsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-äthylester und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34), gelöst in Äther (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 419). Aus N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) und Alkohol (SCHROETER, *B.* **40**, 1618; SCHR., EISLEB, *A.* **367**, 106). — F: 92,5° (F.; SCHR., EI., *A.* **367**, 107). Leicht löslich in absol. Alkohol (F.). Unlöslich in wäßr. Alkali (SCHR., EI., *A.* **367**, 107). — Wird durch mehrtägiges Stehen in konz. Schwefelsäure quantitativ in Anthranilsäure-äthylester und Benzolsulfonsäure gespalten (SCHR., EI., *A.* **367**, 158). — $NaC_{15}H_{14}O_4NS$. Blättchen (SCHR., EI., *A.* **367**, 107).

2-p-Toluolsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) und Alkohol (SCHR., EI., *A.* **367**, 111). — F: 112°.

2-β-Naphthalinsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 362) und Alkohol (SCHR., EI., *A.* **367**, 113). — Nadeln. F: 131,5°.

2-Benzolsulfamino-benzoylchlorid, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid $C_{13}H_{10}O_3NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 5 Tln. N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure (S. 360) und 4 Tln. Phosphorpentachlorid in 15 Tln. Benzol beim Erwärmen bis zur klaren Lösung und Abspaltung der berechneten Menge Chlorwasserstoff (SCHR., EI., *A.* **367**, 105). — Luftbeständige Krystalle. F: 155° (SCHR., *B.* **40**, 1618; SCHR., EI.). Leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther (SCHR., EI.). — Gibt mit Anthranilsäure-äthylester (S. 319) in siedendem Benzol Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure äthylester (S. 362) (SCHR.; SCHR., EI.). Einw. von Pyridin führt zu der Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)}{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595) (SCHR., EI.).

2-p-Toluolsulfamino-benzoylchlorid, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid $C_{14}H_{12}O_3NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid in Benzol beim Erwärmen (SCHR., EI., *A.* **367**, 111). — F: 128—129°. — Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595).

2-β-Naphthalinsulfamino-benzoylchlorid, N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-chlorid $C_{17}H_{12}O_3NClS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus der N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure (S. 361) und Phosphorpentachlorid in Benzol (SCHR., EI., *A.* **367**, 112). — F: 132°. — Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht die Verbindung $C_6H_4<{}^{CO\cdot N(SO_2\cdot C_{10}H_7)}_{N(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595).

2-Methansulfamino-benzamid, [N-Methansulfonyl-anthranilsäure]-amid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Methansulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 5) (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 430). — Säulen (aus Wasser). F: 156—157°.

2-Benzolsulfamino-benzamid, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-amid $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 417). Beim Behandeln von N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) mit wäßr. Ammoniak (SCHROETER, *B.* **40**, 1618; SCHR., EISLEB, *A.* **367**, 106). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167° (F.; SCHR.; SCHR., EI.). Sehr leicht löslich in Alkohol, äußerst schwer in heißem Wasser und in Benzol, unlöslich in Petroläther (F.). Leicht löslich in Alkalien (SCHR.; SCHR., EI.). — Zur Einw. von Phosphorpentachlorid bei 175° vgl.: F., *J. pr.* [2] **44**, 422; SCHR., *B.* **40**, 1617. — $AgC_{13}H_{11}O_3N_2S$. Weißes Pulver (F.).

2-Benzolsulfamino-benzoesäure-methylamid, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-methylamid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester (S. 361) und alkoh. Methylamin im Einschlußrohr bei 140° (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 420). Aus Anthranilsäure-methylamid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (F.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 114°. Unlöslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Äther.

2-Benzolsulfamino-benzoesäure-anilid, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-anilid $C_{19}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthranilsäure-anilid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 428). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—144,5°.

Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure $C_{20}H_{16}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranoyl-anthranilsäure (S. 358) in wäßr. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) bei 30° (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 133). Man gibt zu N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) in Benzol Anthranilsäure-äthylester und verseift den dabei entstehenden Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure-äthylester (s. u.) mit Natronlauge (SCHR., *B.* **40**, 1621; SCHR., EI.). Durch Kochen von 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4383) mit Natronlauge (SCHR.; SCHR., EI.). — F: 223° (SCHR., EI.).

Äthylester $C_{22}H_{20}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (SCHROETER, *B.* **40**, 1621; SCHR., EISLEB, *A.* **367**, 134). Löslich in Natronlauge (SCHR.; SCHR., EI.). — Wird durch Kochen mit Natronlauge nur sehr langsam zu Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure (s. o.) verseift (SCHR.; SCHR., EI.). Bei der Einw. von Thionylchlorid entsteht 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4383); beim Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure bildet sich 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (SCHR., EI.).

Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure $C_{21}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 1 Mol.-Gew. N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) in Benzol mit 2 Mol.-Gew. N-Methyl-anthranilsäure-methylester (S. 324) oder -äthylester (S. 325) um und verseift den entstandenen Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure-methylester bezw. -äthylester mit kochender Natronlauge (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 147). — F: 207°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure Anthranoyl-methylanthranilsäure (S. 360), mit Thionylchlorid eine Additionsverbindung von Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure-chlorid mit Thionylchlorid (S. 363).

Methylester $C_{22}H_{20}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (SCHR., EI., *A.* **367**, 147).

Äthylester $C_{23}H_{22}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure. — F: 133° (SCHR., EI., *A.* **367**, 147).

Chlorid $C_{21}H_{17}O_4N_2ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Entsteht in Form der Additionsverbindung mit Thionylchlorid beim Erhitzen von Benzolsulfonyl-

anthranoyl-methylanthranilsäure (S. 362) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade (SCHR., EI., *A.* **367**, 148). — Verbindung mit Thionylchlorid $C_{21}H_{17}O_4N_2ClS + SOCl_2$. Pulver. Liefert bei Einw. von Pyridin die Verbindung $C_6H_4<^{CO—\!\!—\!\!—N(CH_3)}_{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595).

2-[p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzoesäure-methylester, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure-methylester $C_{16}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (S. 361) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4274). — Krystalle. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

2-[Benzolsulfonyl-methylamino]-benzamid, [N-Benzolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure]-amid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [N-Methyl-anthranilsäure]-amid (S. 325) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 427). — Blättchen (aus Benzol). F: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

2-[Benzolsulfonyl-(2-nitro-benzoyl)-amino]-benzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylester $C_{22}H_{18}O_7N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester (S. 361) in Toluol mit Natrium, gibt nach dem Verschwinden des Natriums 2-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) hinzu und kocht weitere 3 Stunden (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 142). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

N-Benzolsulfonyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Benzolsulfonyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{15}H_{13}O_6NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 190° (Zers.) (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1685).

Benzolsulfonyl-anthranoyl-benzolsulfonylanthranilsäure-äthylester $C_{28}H_{24}O_7N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4<^{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)}_{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595) durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 109). — Krystalle (aus Eisessig). F: 201—202°.

[2-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_8H_9O_5NS = HO_3S\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Natriumverbindung aus 2-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 372) und Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumverbindung. Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

[2-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_9H_{11}O_5NS = HO_3S\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht als Natriumverbindung aus 2-Nitro-benzoesäure-äthylester durch Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumverbindung. Krystallpulver (aus Alkohol). Sintert von 90° an und schmilzt bei 110° plötzlich zusammen.

2-Methylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure $C_8H_8O_3N_2 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in salzsaurer Lösung und Natriumnitrit (FORTMANN, *J. pr.* [2] **47**, 400; **55**, 126; VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1644). Aus Methyl-o-tolyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 831) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (V., v. SCH., SCHR.). — Prismen (aus Benzol). F: 128° (F.), 126° (Zers.) (V., v. SCH., SCHR.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin (F.). Lagert sich beim Stehen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448; HOUBEN, BRASSERT, *B.* **40**, 4740) oder chlorwasserstoffhaltigem Eisessig (H., BR.), sowie in rauchender wäßriger Salzsäure (H., *B.* **42**, 3192) in das Hydrochlorid der 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Bd. X, S. 802) um.

Methylester $C_9H_{10}O_3N_2 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-methylester (S. 324), gelöst in Salzsäure, und Kaliumnitrit in Wasser unter Eiskühlung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 519). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 176—177°. $D_4^{18,8}$: 1,2107; $n_\alpha^{18,8}$: 1,54710; $n_D^{18,8}$: 1,55219; $n_\beta^{18,8}$: 1,57008.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hinzufügen von wäßr. Kaliumnitritlösung zu einer salzsauren Lösung von N-Methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 325) (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 448). — Öl. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 140—150° N-Methyl-anthranilsäure und [N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure]-amid (s. u.).

Amid $C_8H_9O_2N_3 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [N-Methyl-anthranilsäure]-amid (S. 325) mit Salzsäure und Natriumnitrit (FINGER, *J. pr.* [2] **37**, 441). Neben N-Methyl-

anthranilsäure (S. 323) beim Erhitzen von N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 363) mit wäßr. Ammoniak auf 140—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (F.; Z.). — Übergießt man die Verbindung mit absol. Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein, so erfolgt Spaltung in [N-Methyl-anthranilsäure]-amid und salpetrige Säure (F.).

2-Äthylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure $C_9H_{10}O_3N_2$ = $ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure (S. 326) in Salzsäure mit Natriumnitritlösung (VORLÄNDER, VON SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1645). — Nadeln. F: 90—91°.

Amid $C_9H_{11}O_2N_3 = ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [N-Äthyl-anthranilsäure]-amid (S. 327) mit Salzsäure und Natriumnitrit (FINGER, *J. pr.* [2] **37**, 442). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 110°.

2-Phenylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-phenyl-anthranilsäure, N-Nitroso-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3N_2 = ON\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1-Phenyl-3-oxo-indiazen-dihydrid-(1.2) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(C_6H_5)}>NH$ (Syst. No. 3567) mit Kaliumpermanganat (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 790). — Gelbe, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Krystalle (aus Benzol). F: 120—125° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Wasser und Ligroin. — $AgC_{13}H_9O_3N_2$. Hellgelber Niederschlag.

N.N'-Dinitroso-N.N'-malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Dinitroso-N.N'-malonyl-di-anthranilsäure $C_{17}H_{12}O_8N_4 = CH_2[CO\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure (S. 344) Kaliumnitrit und verd. Salzsäure (v. POLLACK, *M.* **26**, 333). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 350°. Löslich in Alkohol und Äther, in Alkalien und Schwefelsäure.

N-Nitroso-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_9H_8O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-Nitroso-N-o-tolyl-glycin (Bd. XII, S. 831) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **34**, 1646; D. R. P. 121287; *C.* **1901** II, 73). Durch Nitrosierung von Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) (V., v. SCH.). — Krystallinischer Niederschlag. F: 120° (Zers.). — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit alkoh. Salzsäure oder beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkal. Lösung entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348).

2-[Nitroso-cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Nitroso-N-cyanmethyl-anthranilsäure, N-Nitroso-[phenylglycinnitril-o-carbonsäure] $C_9H_7O_3N_3 = ON\cdot N(CH_2\cdot CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man löst N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) in Soda, versetzt mit Natriumnitrit und dann mit Salzsäure (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 402). — Gelblichweiße Krystalle (aus Äther). F: 113—114°. In Alkohol und Äther leicht löslich. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Schmelzendes Kali liefert wenig Indigo (Syst. No. 3599).

N.N'-Dinitroso-N.N'-[chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Dinitroso-N.N'-[chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure $C_{20}H_{12}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Suspension von N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure (S. 357) in Eisessig und Salpetersäure bei 30—40° (VILLE, ASTRE, *C. r.* **120**, 879; *Bl.* [3] **13**, 749). — Dunkelroter Niederschlag. Enthält 1 Mol. Wasser, das bei 105° entweicht. Schäumt gegen 180°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

O
$N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$
$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot$
O

Phosphorsäure-methylester-bis-[2-carbomethoxy-anilid], „Dianthranilsäure-methylester-N-phosphinsäuremethylester" $C_{17}H_{19}O_6N_2P = CH_3\cdot O\cdot OP(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäurechlorid-N.N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid] (S. 365) mit Methylalkohol, neben salzsaurem Anthranilsäure-methylester (S. 317) (UHLFELDER, *B.* **36**, 1828). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 174°.

[Anthranilsäure-N-phosphinsäure]-triphenylester $C_{25}H_{20}O_5NP = (C_6H_5\cdot O)_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid] (s. u.) mit Phenol auf dem Wasserbade (UHLFELDER, *B.* **36**, 1827). — Rautenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 94°.

Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid], „Anthranilsäurechlorid-N-oxychlorphosphin" $C_7H_5O_2NCl_3P = Cl_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Neben Anthranilsäurechlorid-N.N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid] (S. 365) durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure in Petroläther (UHLFELDER, *B.* **36**, 1826). — Prismen (aus Ligroin).

F: 62°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Wird von kaltem Wasser unter Bildung von Anthranilsäure nur langsam angegriffen. Ammoniak erzeugt Anthranilsäureamid. Spaltet mit Alkoholen unter Bildung von salzsaurem Anthranilsäureester den phosphorhaltigen Komplex ab, während mit Phenol der [Anthranilsäure-N-phosphinsäure]-triphenylester (S. 364) entsteht. Eisessig zersetzt unter Bildung von N-Acetyl-anthranilsäure.

Anthranilsäurechlorid-N.N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid] $C_{35}H_{24}O_7N_5Cl_5P_2$ = $[(ClOC\cdot C_6H_4\cdot NH)_2OP]_2N\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus Anthranilsäure und Phosphorpentachlorid in Petroläther, neben Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid] (UHLFELDER, *B.* **36**, 1827). — Gelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 148—153°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Methylalkohol in salzsauren Anthranilsäure-methylester und Phosphorsäure-methylester-bis-[2-carbomethoxy-anilid] (S. 364).

Substitutionsprodukte der Anthranilsäure.

4-Chlor-2-amino-benzoesäure, 4-Chlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_2NCl$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung der N-Acetyl-4-chlor-anthranilsäure mit konz. Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumacetat (COHN, *M.* **22**, 485). — Hellbraune Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (C., *M.* **22**, 485). — Azofarbstoffe aus der diazotierten Säure: C., *C.* **1901 II**, 925. — Kupfersalz. Zeisiggrüner Niederschlag (C., *M.* **22**, 485).

4-Chlor-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-4-chlor-anthranilsäure $C_9H_8O_3NCl$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 835) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (COHN, *M.* **22**, 485). — Krystalle (aus Wasser). F: 214°.

5-Chlor-2-amino-benzoesäure, 5-Chlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_2NCl$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 836) durch Oxydation und Verseifung des Reaktionsproduktes (Höchster Farbw., D. R. P. 152484; *C.* **1904 II**, 168). Durch Verseifen des N-Acetyl-anthranilsäure-methylesters mit siedender konzentrierter Salzsäure (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 224). Beim Erhitzen von Chlorisatosäureanhydrid $C_6H_3Cl\langle{}^{CO-O}_{NH-CO}$ (F: 265—268° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 50). Man behandelt 3-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 337) mit rauchender Salpetersäure und reduziert das Nitrierungsprodukt (vgl. HÜBNER, ULRICH, *A.* **222**, 95) mit Schwefelammon (CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 111) oder mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, *B.* **6**, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (D.), 206° (Hö. Fa.), 211—212° (FR.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Äther und Benzol, weniger leicht in Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser (D.). Die Lösungen zeigen violette Fluorescenz (D.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Chlor-anilin (FR.). Gibt bei Behandlung mit salpetriger Säure in warmem Wasser 5-Chlor-salicylsäure (Bd. X, S. 102) (HÜ., W.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Hö. Fa.

Methylester $C_8H_8O_2NCl$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Esterifizierung von 5-Chlor-anthranilsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 225). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°. Kp_{22}: 168—170°.

Amid $C_7H_7ON_2Cl$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Auflösen von Chlorisatosäureanhydrid $C_6H_3Cl\langle{}^{CO-O}_{NH-CO}$ [F: 265—268° (Zers.)] (Syst. No. 4298) in heißem Ammoniak (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 50). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

5-Chlor-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-chlor-anthranilsäure $C_8H_8O_2NCl$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von 5-Amino-2-methylamino-benzoesäure und Kupferchlorür in Salzsäure (KELLER, *Ar.* **246**, 37). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit schwach bläulicher Fluorescenz.

5-Chlor-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-5-chlor-anthranilsäure, 4-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ULLMANN, WAGNER, *A.* **371**, 388. — *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzoesäure und Anilin in Amylalkohol in Gegenwart von Kupfer (U., W., *A.* **355**, 365). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

verd. Alkohol). F: 207°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig (U., W., *A*. **355**, 365). — Läßt sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Einw. von Aluminiumchlorid auf das Reaktionsprodukt in 2-Chlor-acridon (Syst. No. 3187) überführen (U., W., *A*. **355**, 365).

4-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_6N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von 5-Chlor-anthranilsäure mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263), Alkohol und überschüssigem Ammoniak (JOURDAN, *B*. **18**, 1450). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280—282°. Schwer löslich. — Bei der Einw. von salzsaurem Zinnchlorür erfolgt Bildung von 7-Chlor-2.4-diamino-acridon (Syst. No. 3427). — $Ca(C_{13}H_7O_6N_3Cl)_2$. Niederschlag.

NO_2 CO_2H
$O_2N\cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot Cl$

5-Chlor-2-acetamino-benzoesäure-methylester, N-Acetyl-5-chlor-anthranilsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B*. Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf eine heiße essigsaure Lösung von N-Acetyl-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] 1, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Einleiten von 71 Tln. Chlor in die Suspension von 195 Tln. Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; *C*. **1904** I, 1045). Aus 4-Chlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Alkali (B. A. S. F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210—215°.

CO_2H
$\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$Cl\cdot$

5-Chlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-5-chlor-anthranilsäure, 4-Chlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_2N_2Cl = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Beim Einleiten von 71 Tln. Chlor in eine Suspension von 176 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlung (B. A. S. F., D. R. P. 148615; *C*. **1904** I, 1045). — F: 199—200°.

6-Chlor-2-amino-benzoesäure, 6-Chlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Durch Verseifung von N-Acetyl-6-chlor-anthranilsäure mit konz. Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat (COHN, *M*. **22**, 488). — Nadeln (aus Benzol). F: 146—147°; sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (C., *M*. **22**, 488). — Das Silbersalz liefert bei der trocknen Destillation 3-Chlor-anilin (C., *M*. **22**, 488). Azofarbstoffe aus der diazotierten Säure: C., *C*. **1901** II, 925. — Hydrochlorid. Weiße Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt bei 195° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (C., *M*. **22**, 486).

6-Chlor-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-6-chlor-anthranilsäure $C_8H_8O_2NCl = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Beim Erwärmen von N-Methyl-N-formyl-6-chlor-anthranilsäure (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LA COSTE, BODEWIG, *B*. **18**, 431; vgl. LA COSTE, *B*. **18**, 2941). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (LA C., B.).

6-Chlor-2-[formylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-formyl-6-chlor-anthranilsäure $C_9H_8O_3NCl = OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Man behandelt das Gemisch von 5- und 7-Chlor-chinolin, welches man aus 3-Chlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhält, mit Methyljodid, führt das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte, im wesentlichen aus 5-Chlor-chinolin-jodmethylat (vgl. LA COSTE, BODEWIG, *B*. **17**, 927) bestehende Produkte in das Chlormethylat über und oxydiert dieses in kalter wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat; als Nebenprodukt entsteht 1-Methyl-4-chlor-isatin (Syst. No. 3206) (LA C., B., *B*. **18**, 429; vgl. LA C., *B*. **18**, 2941). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 195° und schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther oder Chloroform, sehr schwer in Wasser (LA C., B., *B*. **18**, 430). — Zerfällt beim Kochen mit wenig stark verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und N-Methyl-6-chlor-anthranilsäure; beim Erwärmen mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und N-Methyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) (LA C., B., *B*. **18**, 430).

6-Chlor-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-6-chlor-anthranilsäure $C_9H_8O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B*. Durch Oxydation von 6-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 836) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (COHN, *M*. **22**, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 215°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3.4-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4-Dichlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NCl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3220) mit Sodalösung, neben 5.6-Dichlor-anthranilsäure (VILLIGER, *B.* **42**, 3543). — Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 237—238°. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol. — Geht beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 240° langsam in 2.3-Dichlor-anilin über. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kupfersalz. Hellgrünes Krystallpulver. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich. — Calciumsalz. Blättchen. Schwer löslich. — Bariumsalz. Blättchen. Schwer löslich.

3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dichlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NCl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 837) durch Oxydation und Verseifung des Reaktionsproduktes (Höchster Farbw., D. R. P. 152484; *C.* **1904** II, 168). Bei längerem Kochen von Dichlorisatosäureanhydrid $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-O}{NH-CO}$ (F: 254° bis 256° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 52). — Nadeln. F: 222—224° (Zers.) (D.), 223—225° (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 432), 225° (H. F.), 231—232° (VILLIGER, *B.* **42**, 3534). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser (D.). — Gibt beim anhaltendem Erhitzen 2.4-Dichlor-anilin (V.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

Amid $C_7H_6ON_2Cl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dichlorisatosäureanhydrid $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-O}{NH-CO}$ (Syst. No. 4298) mit Ammoniak auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 52). Aus Anthranilsäure-amid und Sulfurylchlorid (FRANKE, *J. pr.* [2] **44**, 432). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 284° (D.), bei 175—176° (FR.). Sehr schwer löslich (D.).

4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564). — *B.* Beim Einleiten von 142 Tln. Chlor in die Suspension von 195 Tln. Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlen (B. A. S. F., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045). Aus 4.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) (s. u.) durch Kochen mit Alkalien (B. A. S. F., D. R. P. 148615). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $Cl\cdot$, $\cdot Cl$]

3.5-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.5-dichlor-anthranilsäure, 4.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_2Cl_2 = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564. — *B.* Beim Einleiten von 142 Tln. Chlor in eine Suspension von 176 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure in 600 Tln. Eisessig unter Kühlen (B. A. S. F., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045). — F: 157—158° (B. A. S. F., D. R. P. 220839; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung).

3.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.6-Dichlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NCl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) mit Ätzalkalien (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1326). In eine erkaltete Lösung von 1 Tl. [3.6-Dichlor-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in 2 Tln. Ätznatron und 7—8 Tln. Wasser wird die berechnete Menge Natriumhypobromit (GRAEBE, GOUREVITZ, *B.* **33**, 2025) bezw. Natriumhypochlorit (VILLIGER, *B.* **42**, 3539) eingetragen und dann 15—20 Minuten auf 75—85° erwärmt. Beim Erwärmen von 4.7-Dichlor-anthranil $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>O$ (Syst. No. 4195) mit verd. Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* **28**, 1385). — Nädelchen (aus Wasser oder Essigsäure). F: 154,5—155° (korr.) (B., D.), 152° (F., SCH.), 151—153° (V.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln (GR., GOU.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Wasser (B., D.). — Zerfällt bei 230—240° in 2.5-Dichlor-anilin und Kohlendioxyd (GR., GOU.). Beim Kochen mit Natriumnitrit in absol. Alkohol entsteht 2.5-Dichlor-benzoesäure (GR., GOU.). Liefert mit Formaldehyd das [3.6-Dichlor-anthranilsäure]-formalid $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH_2}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 4278) (V.). — Kupfersalz. Grüne amorphe Fällung (V.). — Silbersalz. Schwer lösliche Nadeln (V.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) mit verd. Natronlauge (VILLIGER, *B.* **42**, 3541). — Nadeln (aus Wasser). F: 155—160° (Zers.). Schwer löslich.

CO_2H; Cl·; ·NH·CH$_2$·CO$_2$H; ·Cl

3.6-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.6-dichlor-anthranilsäure, 3.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_2Cl_2$ = NC·CH_2·NH·$C_6H_2Cl_2$·CO_2H. *B.* Aus [3.6-Dichlor-anthranilsäure]-formalid $C_6H_4Cl_2<\substack{NH\cdot CH_2\\CO\cdot O}$ (Syst. No. 4278) und Kaliumcyanidlösung (V., *B.* **42**, 3541). — Nadeln (aus Benzol). F: 120° bis 123°.

4.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dichlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NCl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Dichlorphthalamidsäure, die man aus [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und 18—20%igem Ammoniak erhält, in natron-alkal. Lösung mit Natriumhypochloritlösung auf 70—80° (V., *B.* **42**, 3547). Beim Erwärmen von [4.5-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin (Syst. No. 3220) mit Sodalösung (V.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Eisessig. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Geht bei längerem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre in 3.4-Dichlor-anilin über.

[4.5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther $C_{10}H_9O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Kochen von 20,6 g 4.5-Dichlor-anthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol mit 40 ccm 30%iger Formaldehydlösung (V., *B.* **42**, 3548). — Nadeln. F: 118—121°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Äther, löslich in Benzol, leicht in Chloroform.

Cl·, Cl·; O·CH$_3$; C—O—O; N—CH$_2$—CH$_2$ oder Cl·, Cl·; CO, O; N—CH$_2$ (?); CH$_2$·O·CH$_3$

[4.5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Methyläthers (s. o.) mit Äthylalkohol (V., *B.* **42**, 3549). — Nadeln. F: 95—97°.

5.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 5.6-Dichlor-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NCl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3.4-Dichlor-anthranilsäure beim Kochen von [3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin $C_6H_2Cl_2<\substack{CO\\CO}>N\cdot OH$ (Syst. No. 3220) mit Sodalösung (V., *B.* **42**, 3543). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt quantitativ in 3.4-Dichlor-anilin über. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kupfersalz. Hellgrünes Krystallpulver. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich. — Zinksalz. Nadeln. Schwer löslich.

[5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther $C_{10}H_9O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Hinzufügen von 20 ccm 30%iger Formaldehydlösung zu einer siedenden Lösung von 20,6 g roher 5.6-Dichlor-anthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol (VILLIGER, *B.* **42**, 3545; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; *C.* **1910** I, 310). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 152,5° (V.). Schwer löslich in siedendem Methylalkohol (V.). Unlöslich in kalter Alkalicarbonatlösung (V.).

Cl, Cl·; O·CH$_3$; C—O—O; N—CH$_2$—CH$_2$ oder Cl, Cl·; CO, O; N—CH$_2$ (?); CH$_2$·O·CH$_3$

[5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther $C_{11}H_{11}O_3NCl_2$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-anthranilsäure und Formaldehydlösung in Alkohol (VILLIGER, *B.* **42**, 3545; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; *C.* **1910** I, 310). Entsteht ferner beim Kochen des entsprechenden Methyläthers (s. o.) mit Äthylalkohol (V.). — Nadeln. F: 123—124°; unlöslich in kalten Alkalicarbonaten (V.). — Wird beim Kochen mit Sodalösung in die Komponenten gespalten (V.). Gibt mit kalter Kaliumcyanidlösung die Verbindung

$C_6H_2Cl_2<\substack{CO\text{———}O\\N(CH_2\cdot CN)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4278) (V.; B. A. S. F.).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - O}{N(CH_2\cdot CN)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4278) mit Natronlauge (VILLIGER, *B.* **42**, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; *C.* **1910 I**, 310). — Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei ca. 200°.

(Formel: CO_2H; Cl; Cl; $NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$)

5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-diessigsäure, [3.4-Dichlor-2-carboxy-phenyl]-iminodiessigsäure $C_{11}H_9O_6NCl_2 = (HO_2C\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des 5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-bis-essigsäurenitrils (s. u.) mit verd. Natronlauge (VILLIGER, *B.* **42**, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; *C.* **1910 I**, 310). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 190°. Schwer löslich.

5.6-Dichlor-2-[bis-(cyanmethyl)-amino]-benzoesäure, 5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-bis-essigsäurenitril, N.N-Bis-cyanmethyl-5.6-dichlor-anthranilsäure $C_{11}H_7O_2N_3Cl_2 = (NC\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - O}{N(CH_2\cdot CN)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung (VILLIGER, *B.* **42**, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; *C.* **1910 I**, 310). — Krystalle.

3.4.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4.6-Trichlor-anthranilsäure [1]) $C_7H_4O_2NCl_3 = H_2N\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu S. 418.

3.5.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure, 3.5.6-Trichlor-anthranilsäure [1]) $C_7H_4O_2NCl_3 = H_2N\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf [3.4.6-Trichlor-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2110). — Krystalle. F: 180° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und 2.4.5-Trichlor-anilin.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-anthranilsäure [1]) $C_7H_3O_2NCl_4 = H_2N\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) in ein zum Sieden erhitztes Gemisch aus Zinn und rauchender Salzsäure (TUST, *B.* **20**, 2441). Man löst die Tetrachlor-phthalamidsäure, die man aus Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und 20%igem Ammoniak erhält, in der eben hinreichenden Menge Natronlauge, fügt bei 0—5° eine alkal. Natriumhypochloritlösung hinzu und erwärmt auf 70—80° (VILLIGER, BLANGEY, *B.* **42**, 3550). — Nadeln (aus Methylalkohol). Krystallisiert aus warmem Eisessig mit Krystallessigsäure(?). F: 182—183° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther (V., B.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2.3.4.5-Tetrachlor-anilin über (V., B.). Gibt mit 1 Mol. Formaldehyd das Tetrachloranthranilsäure-formalid $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{NH\cdot CH_2}$ (Syst. No. 4278) (V., B.). — Ammoniumsalz. Blättchen (V., B.). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich (V., B.). — Kaliumsalz. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich (V., B.). — Calciumsalz Blättchen (V., B.). — Bariumsalz. Nadeln (V., B.).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.4.5.6-tetrachlor-anthranilsäure, 3.4.5.6.-Tetrachlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_4O_2N_2Cl_4 = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachloranthranilsäure-formalid (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung (V., B., *B.* **42**, 3552). — Nadeln. F: 178°.

3-Brom-2-amino-benzoesäure, 3-Brom-anthranilsäure [1]) $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (H., PETERMANN, *A.* **149**, 134; H., *A.* **222**, 104). — Nadeln. F: 171—172° (H., PE.). — $Cu(C_7H_5O_2NBr)_2$. Blaßblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H., PE.). — $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (H., O., PH.).

4-Brom-2-amino-benzoesäure, 4-Brom-anthranilsäure [1]) $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406), gelöst in Eisessig, und Zinnchlorür bei Siedehitze (CLAUS, SCHEULEN, *J. pr.* [2] **43**, 206). — Nadeln

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

(aus Wasser). F: 222°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform. — $AgC_7H_5O_2NBr$. Flockiger Niederschlag. — $Ca(C_7H_5O_2NBr)_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. — $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + H_2O$. Nadeln.

4-Brom-2-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-benzoesäure-äthylester, N-[4-Nitro-α-cyan-benzal]-4-brom-anthranilsäure-äthylester, 5-Brom-2-carbäthoxy-anil des 4-Nitro-benzoylcyanids $C_{17}H_{12}O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-2-nitroso-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 370) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1872). — Hellgelbe Krystalle. F: 144°.

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$; Br

5-Brom-2-amino-benzoesäure, 5-Brom-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 133; vgl. HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 241). Bei der Einw. von Brom auf Anthranilsäure in Eisessig (WHEELER, *Am. Soc.* **31**, 566). Bei der Einw. von Brom auf [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) oder auf N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure (S. 333) in Eisessig-Lösung (WH.). Man oxydiert 5-Brom-2-acet-amino-toluol (Bd. XII, S. 839) in siedendem Wasser mit Kaliumpermanganat und verseift die entstandene N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (ALT, *B.* **22**, 1645; BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1482). Beim Kochen von Bromisatosäureanhydrid $C_6H_3Br\langle{}^{CO\cdot O}_{NH\cdot CO}$ (F: 270—275° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konzentrierter wäßriger Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211,5—212° (ALT), 218—219° (korr.) (WH.), 219—220° (korr.) (BO., HA., *Am. Soc.* **27**, 1482). Unzersetzt flüchtig (H., PE.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (DO.). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit Formamid 6-Brom-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (BO., HA., *Am. Soc.* **28**, 98). Analog entsteht mit Acetamid 6-Brom-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (BO., HA., *Am. Soc.* **28**, 99). — Kupfersalz. Apfelgrüner Niederschlag (ALT). — Bariumsalz. Sechsseitige Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser (BO., HA., *Am. Soc.* **27**, 1483). — $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + 4H_2O$ (H., O., PH.; ALT). Nadeln. Sehr löslich (H., O., PH.). Verliert bei 100° $3H_2O$ (ALT). — Hydrochlorid. Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt (BO., HA., *Am. Soc.* **27**, 1483). — $C_7H_6O_2NBr + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). F: 238—240° (Zers.); löslich in heißem Eisessig, leichter löslich in absol. Alkohol; in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (WH.).

Amid $C_7H_7ON_2Br = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verdampfen von Bromisatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit wäßr. Ammoniak (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 35). — Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[5-brom-2-amino-benzoesäure], N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[5-brom-anthranilsäure] $C_{16}H_{11}O_4N_2Cl_3Br_2 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Chloral und 5-Brom-anthranilsäure in siedendem Toluol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 940). — Nadeln (aus Benzol). F: 174—175°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Äther. — Wird durch Wasser leicht in Chloral und 5-Brom-anthranilsäure gespalten.

5-Brom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure $C_9H_8O_3NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Brom-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 839) mit Permanganat in siedendem Wasser (ALT, *B.* **22**, 1645; BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1480). Aus N-Acetyl-anthranilsäure mit Bromwasser (JACKSON, *B.* **14**, 886) oder mit Brom-Bromkaliumlösung (B., H.). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 223—224° (korr.) (B., H.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther (A.). — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser (B., H.).

5-Brom-2-acetamino-benzonitril, N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure-nitril $C_9H_7ON_2Br = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CN$. *B.* Man leitet einen mit Bromdampf beladenen Luftstrom durch eine Suspension von N-Acetyl-anthranilsäure-nitril in Wasser (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **27**, 1484). — Sechsseitige Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 158° (korr.); sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1484). — Geht bei Einw. von Natriumperoxyd-Lösung oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in 6-Brom-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über (B., H., *Am. Soc.* **28**, 100).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)[1] $C_9H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von 160 Tln. Brom zu einer Suspension von 195 Tln. Phenylglycin-o-carbonsäure in 600 Tln. Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045). Beim Kochen von 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) mit Alkalilauge (B. A. S. F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°.

CO_2H; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; $Br \cdot$

5-Brom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-5-brom-anthranilsäure, 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_2N_2Br = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$[1]. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die Suspension von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; *C.* **1904** I, 1045) oder in Chloroform (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 403). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210—212° (Zers.) (K.), 209—210° (B. A. S. F.). Unlöslich in Wasser (K.).

5-Brom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-5-brom-anthranilsäure-methylester, 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)-methylester $C_{10}H_9O_2N_2Br = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Versetzen einer Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester in Chloroform mit Brom (KOHNER, *J. pr.* [2] **63**, 404). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—142°.

[4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) durch Bromieren in Eisessig (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 134986; *C.* **1902** II, 1086). — F: 97°.

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; $Br \cdot$

[N-Nitroso-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester $C_{13}H_{15}O_5N_2Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester (s. o.) in Benzol mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 134986; *C.* **1902** II, 1086). — Schweres dunkelrotes Öl. — Läßt sich durch Kochen mit Kalilauge und Behandlung des Reaktionsproduktes in wäßr. Lösung mit Luft in 5.5'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) überführen (Ch. F. v. H., D. R. P. 135564; *C.* **1902** II, 1234).

3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dibrom-anthranilsäure[2] $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit Brom im Druckrohr auf 100° (WACHENDORFF, *A.* **185**, 281; vgl. FRIEDLÄNDER, LASKE, *M.* **28**, 987) oder beim Eintragen von Brom in auf 170° erhitztes 2-Nitro-toluol (GREIFF, *B.* **13**, 288; vgl. FRIE., LA.). Beim Kochen von 3.5-Dibrom-2-azido-benzaldehyd[3] (Bd. VII, S. 266) mit Kalilauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1329). Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 408) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, HESEMANN, KÖHLER, *A.* **222**, 175). Durch Bromieren von Anthranilsäure in warmer Eisessig-Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **149**, 1137). Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 10 g Anthranilsäure in 200 ccm Eisessig mit einer Lösung von 8 ccm Brom in konzentrierter wäßriger Kaliumbromid-Lösung (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1903; *Ph. Ch.* **66**, 286). Durch Einw. der berechneten Menge Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung auf in einem großen Volum verd. Salzsäure gelöste Anthranilsäure (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **25**, 939). Bei Einw. von Brom auf N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 345) in Eisessig-Suspension, neben 2.4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (KOENIG, *J. pr.* [2] **69**, 35). Beim Verseifen von 3.5-Dibrom-anthranilsäure-nitril mit 80%iger Schwefelsäure bei 180° (Bo., HA.). Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit 4 Tln. Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 36; FRIE., LA.). Man stellt aus Isatin (Syst. No. 3206) durch Einw. von Bromwasser 5-Brom-isatin her (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 40), aus diesem durch Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbade 5.7-Dibrom-isatin (BAEYER, ÖKONOMIDES, *B.* **15**, 2098), oxydiert dieses mit Chromsäure in Eisessig zu dem entsprechenden Dibromisatosäureanhydrid und kocht letzteres mit konz. Salzsäure (Do., *J. pr.* [2] **33**, 46, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236° (korr.) (BA., DE.), 235,5—236° (korr.) (Bo., HA.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Aceton (Bo., HA.), löslich in Äther (KOE.; Bo., HA.), heißem Benzol (Bo., HA.), Eisessig (HÜ., HE., KÖ.), unlöslich in Ligroin und Wasser (Bo., HA.); sehr leicht löslich in Alkalien (KOE.). — Zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und 2.4-Dibrom-anilin (FREU.; vgl. FRIE., LA.). Gibt bei der

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 34.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

[3]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FUCHS, *M.* **36**, 128.

Reduktion mit Natriumamalgam in Natronlauge Anthranilsäure (GR.). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit Alkohol (FRIE., LA.) oder durch Einw. von alkal. Natriumstannitlösung auf die diazotierte Lösung (RO., PR.) in 3.5-Dibrom-benzoesäure überführen. — $Cu(C_7H_4O_2NBr_2)_2$. Hellgrüner krystallinischer Niederschlag (HÜ., HE., KÖ.). — $Ca(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HÜ., HE., KÖ.). — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure $1^1/_2$ Mol., bei 100° alles Krystallwasser (BO., HA.). — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ., HE., KÖ.). — $C_7H_5O_2NBr_2 + HCl$ (BO., HA.).

Amid $C_7H_6ON_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man stellt aus Isatin (Syst. No. 3206) durch Einw. von Bromwasser 5-Brom-isatin her (A. W. HOFMANN, *A.* **53**, 40), aus diesem durch Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbade 5.7-Dibrom-isatin (BAEYER, ÖKONOMIDES, *B.* **15**, 2098), oxydiert dieses mit Chromsäure in Eisessig zu dem entsprechenden Dibromisatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und erhitzt letzteres mit Ammoniak auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] **33**, 46, 48). — Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 196—197°. Sehr schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Nitril $C_7H_4N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$. *B.* Man löst 3 g Anthranilsäurenitril in Alkohol, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit alkal. Kaliumhypobromitlösung oder mit der berechneten Menge einer Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **25**, 937). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 156—156,5° (korr.). — Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 200—209° entsteht 6.8-Dibrom-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568).

3.5-Dibrom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure $C_9H_7O_3NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren von N-Acetyl-anthranilsäure-methylester in warmer Eisessig-Lösung, neben einer geringen Menge N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, *C. r.* **149**, 1137). — F: 221° (Zers.).

Methylester $C_{10}H_9O_3NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Bromieren des N-Acetyl-anthranilsäure-methylesters in warmer Eisessig-Lösung neben N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure (F., *C. r.* **149**, 1137). — Blättchen. F: 91°.

4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Bromieren in mineralsaurer Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 216266; *C.* **1909 II**, 2104; ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44** [1911], 429); man kocht die rohe bei 228° schmelzende Säure mit wenig Eisessig aus und krystallisiert die hierbei nahezu rein zurückbleibende 4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) aus Alkohol um (U., K.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 248° (U., K.). Unlöslich in Wasser (A. G. f. A.), Benzol (U., K.), Ligroin (A. G. f. A.; U., K.), sehr schwer in Äther und Chloroform, in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol und Eisessig (U., K.).

CO_2H · $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ · Br · Br

4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dibrom-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HÜBNER, SMITH, *A.* **222**, 192. — *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 408) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, SMITH, *A.* **222**, 189; vgl. H., ANGERSTEIN, *A.* **158**, 16). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (H., S.). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Anthranilsäure über (H., S.). — $Cu(C_7H_4O_2NBr_2)_2$. Grüner Niederschlag. Ganz unlöslich in Wasser (H., S.). — $Ca(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H., S.). — $Sr(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (H., S.). — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H., S.).

Tetrabrom-2-amino-benzoesäure, Tetrabromanthranilsäure $C_7H_3O_2NBr_4 = H_2N \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$. Die von DORSCH (*J. pr.* [2] **33**, 38) unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] als 2.4.6-Tribrom-anilin erkannt worden (GRANDMOUGIN, *B.* **47**, 384; *C. r.* **173**, 984 Anm. 1; vgl. LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3942).

3-Jod-2-amino-benzoesäure, 3-Jod-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 500. — *B.* Bei der Reduktion von 3-Jod-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 326). — Krystalle. F: 137°. Leicht löslich in Wasser (G.). — Liefert mit nascierendem

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Wasserstoff Anthranilsäure (G.). — $Ba(C_7H_5O_2NI)_2+H_2O$. Täfelchen (G.). — $C_7H_6O_2NI +$ HCl. Nadeln (G.).

5-Jod-2-amino-benzoesäure, 5-Jod-anthranilsäure[1] $C_7H_6O_2NI = H_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 500. — *B.* Bei der Reduktion von 5-Jod-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] **18**, 327). Beim Erwärmen von N-Acetyl-5-jod-anthranilsäure mit Salzsäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 503). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 209—210° (WH., L.), unter starker Zersetzung bei 209° (G.). Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig (G.). — Bei der Einw. von nascierendem Wasserstoff entsteht Anthranilsäure (G.). — $Ca(C_7H_5O_2NI)_2 + 2H_2O$. Nadeln (G.). — $Sr(C_7H_5O_2NI)_2$. Nadeln (G.). — $Ba(C_7H_5O_2NI)_2$. Blättchen (G.).

5-Jod-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-jod-anthranilsäure $C_9H_8O_3NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Jod-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 842) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 503). — Nadeln (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 235° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-nitroso-anthranilsäure[1] $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) $CH_3\cdot N{:}C_6H_3({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 802.

5-Nitroso-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-5-nitroso-anthranilsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) $C_2H_5\cdot N{:}C_6H_3({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 802.

3-Nitro-2-amino-benzoesäure, 3-Nitro-anthranilsäure[1] $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 116) mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 130—160° und Verseifung des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Barytwasser (HÜBNER, HALL, *B.* **8**, 1216; HÜ., *A.* **195**, 37). Aus 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (s. u.) durch Kochen mit Barytwasser (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 436). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit alkoh. Ammoniak auf 140—160° (HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 209). Entsteht neben viel 6-Nitro-anthranilsäure (S. 378) bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf [3-Nitrophthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (KAHN, *B.* **35**, 472). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* **38**, 295). F: 204° (HÜ.; HO., DE. B.), 203° (K.). D^{15}: 1,558 (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, viel weniger in Benzol und Chloroform (HÜ.). Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdampf (HÜ.). — Salze: HÜ. $NaC_7H_5O_4N_2 + xH_2O$. Rote Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $KC_7H_5O_4N_2$. Ziegelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_7H_5O_4N_2)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_7H_5O_4N_2$. Braungelber Niederschlag. — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Hellbraune Säulen. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $Sr(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Rote Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Purpurrote Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich. — $HO\cdot Pb\cdot C_7H_5O_4N_2$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_6O_4N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Fast unlöslich in starker Salzsäure.

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylesters (Bd. X, S. 116) mit alkoh. Ammoniak auf 130—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 435; vgl. HÜBNER, HALL, *B.* **8**, 1216; HÜ., *A.* **195**, 38). Beim Erhitzen des Silbersalzes oder des Kaliumsalzes der 3-Nitro-anthranilsäure mit Äthylbromid im Druckrohr auf 130—140° (Z., *J. pr.* [2] **43**, 437; HÜ., *A.* **195**, 40). — Gelbe Blättchen. F: 109° (Z.). Kaum löslich in Wasser und Alkohol; verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf (HÜ.).

3-Nitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-3-nitro-anthranilsäure $C_8H_8O_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrierung von N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 80° neben N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure (S. 377) (KELLER, *Ar.* **246**, 32). — Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit tiefrotbrauner Farbe, sehr wenig in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-2-methylamino-benzoesäure (S. 448) und N-Methyl-anthranilsäure.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3-Nitro-2-acetamino-benzoesäure-äthylester, N-Acetyl-3-nitro-anthranilsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 373) mit Acetylchlorid (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 438). — Existiert in einer farblosen und einer gelben Form. Die farblose Form krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther; sie geht beim Sublimieren oder beim Erhitzen im Druckrohr auf 140° teilweise in die gelbe Form über. Die gelbe Form wurde nicht in reinem Zustande erhalten; sie schmilzt unterhalb 100°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther; sie konnte nicht in die farblose Form übergeführt werden. Beide Formen werden durch alkoh. Ammoniak bei 170° in 8-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) verwandelt.

3-Nitro-2-benzamino-benzoesäure-äthylester, N-Benzoyl-3-nitro-anthranilsäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 373) mit Benzoylchlorid (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 444). — Krystalle (aus Ligroin). F: 85,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 160° 8-Nitro-4-oxo-2-phenyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572).

4-Nitro-2-amino-benzoesäure, 4-Nitro-anthranilsäure[1] $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (s. u.) in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 221) oder konz. Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1802; UL., Privatmitteilung). Neben geringen Mengen 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375), durch Behandeln einer Lösung von [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in eiskalter Natronlauge mit einer eiskalten Mischung von Chlorkalk und Natronlauge und Erwärmen der Mischung auf 100° (SEIDEL, *B.* **34**, 4352; S., BITTNER, *M.* **23**, 423). — Hellrote Nadeln (WH., BA.); orangegelb (S.; S., BI.). Schmeckt süß (S.; S., BI.). F: 264° (Zers.) (WH., BA.; S.), 269,5° (UL., UZ.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Xylol (S., BI.). — Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure und ihren Äthylester, mit Acetylchlorid N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (WH., BA.). Letztere Verbindung entsteht auch durch Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (S., BI.). 4-Nitro-anthranilsäure gibt mit viel überschüssiger Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda die Säuren $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ und $(HO_2C\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ (S. 375) (SCHWARZ, *M.* **26**, 1255). — $NH_4C_7H_5O_4N_2$. Leicht löslich in Wasser (WH., BA.). — $NaC_7H_5O_4N_2$. Rotorangefarbene Krystalle (S., BI.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (WH., BA.). — $AgC_7H_5O_4N_2$. Gelbbraunes Pulver (WH., BA.). — $C_7H_6O_4N_2 + HCl$. Fast farblose Blättchen; wird sehr leicht dissoziiert (S., BI.).

Methylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 221). — Dunkelorangefarbene Nadeln. F: 157°. Löslich in Ligroin und Alkohol.

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). — Dunkelorangefarbene Tafeln. F: 89—91° (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 430). Löslich in Alkohol und Benzol (WH., BA.).

4-Nitro-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Äthylester (s. u.) beim Erwärmen des Silbersalzes der 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid in Äther (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). — Goldgelbe Tafeln. F: 223°.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure beim Erwärmen des Silbersalzes der 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid in Äther (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 222). Beim Kochen der N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure mit Schwefelsäure und Äthylalkohol (WH., BA.). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 80°.

4-Nitro-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-4-nitro-anthranilsäure, 5-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 g 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 404), 5 g Anilin, 0,9 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Kupferpulver beim Erhitzen (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 363). — Orangegelbe Nadeln (aus Toluol). F: 230°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol.

4-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitro-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 845) mit Kaliumpermanganat (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 219) oder mit Calcium-

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

permanganat (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1801; ULLMANN, Privatmitteilung). Durch Erhitzen von 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374) mit der 4-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und Eintragen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 431). Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-anthranilsäure mit Acetylchlorid in Äther (WH., BA., *Am.* **20**, 221). — Gelbe Nadeln. F: 215° (WH., BA.), 221° (UL., UZ.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin (UL., UZ.). — Natriumsalz. Hellgelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, etwas in Alkohol (WH., BA.). — $AgC_9H_7O_5N_2$. Hellgelber Niederschlag (WH., BA.). — Guanidinsalz. Linsenförmige Krystalle. F: 247° (korr.) (BOGERT, KLABER, *Am. Soc.* **30**, 813).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silber- oder Natriumsalz der N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 220). — Hellgelbe Tafeln. F: 112°. — Beim Erwärmen mit Schwefelsäure in alkoh. Lösung wird die Acetylgruppe, durch kalte Natronlauge die Äthylgruppe abgespalten.

Amid $C_9H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (S. 374) mit Essigsäureanhydrid und behandelt das entstandene „Nitroacetylanthranil" $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO-O\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) mit Ammoniak (BOGERT, STEINER, *Am. Soc.* **27**, 1330). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—223° (korr.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in 7-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

4-Nitro-2-acetamino-benzaminoessigsäure-nitril, N-[4-Nitro-2-acetamino-benzoyl]-glycin-nitril, 4-Nitro-2-acetamino-hippursäure-nitril $C_{11}H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben 3-Cyanmethyl-7-nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Formel I) (Syst. No. 3568), durch Kochen von N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (S. 374) mit Essigsäureanhydrid

I. $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO-N\cdot CH_2\cdot CN\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ II. $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO-O\\ N=C\cdot CH_3\end{matrix}$

und Behandeln des entstandenen „Nitroacetylanthranils" (Formel II) (Syst. No. 4279) mit Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) (BOGERT, KLABER, *Am. Soc.* **30**, 814). — Prismen. Schmilzt bei 194° (korr.) unter Aufbrausen. — Geht beim Erwärmen mit sehr verd. Kalilauge leicht in 3-Cyanmethyl-7-nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

5-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Säure $(HO_2C\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ (s. u.) aus 4-Nitro-anthranilsäure, Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda in siedender wäßriger Lösung (SCHWARZ, *M.* **26**, 1255). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich von 225° ab und schmilzt bei 240—242° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Petroläther und heißem Wasser, weniger in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat O.N-Diacetyl-6-nitro-indoxyl (Syst. No. 3113). — $KC_9H_7O_6N_2$. Hellrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $Ag_2C_9H_6O_6N_2$. Orangegelber Niederschlag. Löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Zersetzt sich am Licht.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, NO_2)

4-Nitro-anthranilsäure-N.N-diessigsäure, [5-Nitro-2-carboxy-phenyl]-imino-diessigsäure $C_{11}H_{10}O_8N_2 = (HO_2C\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) (s. o.) aus 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374), viel überschüssiger Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda in siedender wäßriger Lösung (SCHWARZ, *M.* **26**, 1255). — Nadeln. Zersetzt sich bei 177°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure, 5-Nitro-anthranilsäure[1]) $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 140—150° (ZINCKE, RHALIS, *A.* **198**, 112). Man erhitzt den Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit alkoh. Ammoniak auf 130—160° und kocht das gebildete Produkt mit Barytwasser (HÜBNER, WATTENBERG, *B.* **8**, 1219; HÜ., *A.* **195**, 21). Aus der N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure (S. 378) bei höchstens $^1/_2$-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure oder $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (RUPE, *B.* **30**, 1097). Beim Kochen von 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 378) mit Wasser (GRIESS, *B.* **11**, 1730). Beim Eindampfen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO-O\\ NH-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Salzsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 478). Aus dem

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Nitro-β-phentriazon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3876) beim Kochen mit starker Kalilauge oder mit Salzsäure, wie auch bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (KRATZ, *J. pr.* [2] **53**, 219). Neben dem Hauptprodukt 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374), durch Behandeln einer Lösung von [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in eiskalter Natronlauge mit einer eiskalten Mischung von Chlorkalk und Natronlauge und Erwärmen der Mischung auf 100° (SEIDEL, *B.* **34**, 4352; S., BITTNER, *M.* **23**, 423). — Hellgelbe Nadeln. Schmeckt nicht süß (S., BI.). F: 261—263° (KRA.), 263° (HÜ.; RU.), 265—270° (Zers.) (GR.; KO.), 270° (Zers.) (ZI., RHA.), 280° (S.; S., BI.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform (HÜ.), unlöslich in Xylol (S., BI.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Ammoniak und 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) (GR.). Beim Kochen der diazotierten Säure mit Wasser entsteht ebenfalls 5-Nitro-salicylsäure (RU.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 126671, 133714; *C.* **1902** I, 84; **1902** II, 615. — Salze: HÜ., *A.* **195**, 22. — $KC_7H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Rotbraune Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Wird bei 100° unter Wasserverlust ziegelrot. — $Pb(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6O_4N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Gibt an Wasser Salzsäure ab.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO \cdot NH}_{N=N}$ (Formel)

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 470). Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 408) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 160° (GROHMANN, *B.* **24**, 3810). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (TH.), 148° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (TH.), Benzol, Chloroform und Aceton; schwer löslich in Petroläther (G.).

Amid $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids $O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO-O}_{NH-CO}$ (Syst. No. 4298) mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 479). Aus 6-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 408) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 150° (GROHMANN, *B.* **24**, 3811). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 200—210° (K.); F: 230° (G.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und in siedendem Alkohol, leicht in Aceton (K.).

Methylamid $C_8H_9O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitroisatosäureanhydrid $O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO-O}_{NH-CO}$ (Syst. No. 4298) und wäßr. Methylaminlösung (KRATZ, *J. pr.* [2] **53**, 215). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 230° bis 231° unter teilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Salpetrige Säure erzeugt das Nitro-N-methyl-β-phentriazon nebenstehender Formel (Syst. No. 3876).

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO \cdot N \cdot CH_3}_{N=N}$ (Formel)

Äthylamid $C_9H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids in eine warme wäßrige Äthylaminlösung (K., *J. pr.* [2] **53**, 216). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 150° und schmilzt bei 156° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser und Chloroform, ziemlich leicht in kaltem verdünntem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — Salpetrige Säure erzeugt Nitro-N-äthyl-β-phentriazon (Syst. No. 3876).

Anilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin, gelöst in Alkohol, und Nitroisatosäureanhydrid (K., *J. pr.* [2] **53**, 218). — Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 201° und schmilzt bei 203°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Salpetrige Säure erzeugt Nitro-N-phenyl-β-phentriazon (Syst. No. 3876).

N.N'-Bis-[5-nitro-2-amino-benzoyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{16}O_6N_6 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) in die warme wäßrige Lösung von Äthylendiamin (Bd. IV, S. 230) (K., *J. pr.* [2] **53**, 217). — Gelbe Blättchen (aus heißem Eisessig). Bräunt sich bei 275° und schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Eisessig. — Salpetrige Säure erzeugt die Verbindung der nebenstehend. Formel (Syst. No. 3876).

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO}_{N=N \qquad\qquad N=N}> C_6H_3 \cdot NO_2$ (Formel)

5-Nitro-2-amino-benzhydrazid, 5-Nitro-anthranilsäure-hydrazid $C_7H_8O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid

in die Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge in heißem Wasser (K., *J. pr.* [2] **53**, 222). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 214—218°, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Reduziert leicht alkal. Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd zum [N-Benzal-5-nitro-anthranilsäure]-benzalhydrazid (S. 378). Durch Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure und Eindampfen des Produktes mit konz. Salzsäure entsteht 3-Amino-6-nitro-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568).

5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit 33%iger alkoholischer Methylaminlösung auf 120—125° und verseift den entstandenen N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester (s. u.) mit Kalilauge (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 471). Durch Nitrierung von N-Methyl-anthranilsäure mittels Natriumnitrits und Schwefelsäure bei 80°, neben N-Methyl-3-nitro-anthranilsäure (S. 373) (KELLER, *Ar.* **246**, 32). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und Methylamin in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **21**, 275). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 259° (Zers.) (TH.; B.), 258° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (TH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig N-Methyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743), bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-pikryl-nitramin (Bd. XII, S. 770) (B.).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit 33%iger alkoholischer Methylaminlösung im Druckrohr auf 120—125° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 471). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, Eisessig und Salzsäure.

Methylamid $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit einer 33%igen alkoh. Lösung von Methylamin im Druckrohr auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 472). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 204°. Sublimiert in Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und in Äther, leichter in Alkohol und konz. Salzsäure.

5-Nitro-2-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-5-nitro-anthranilsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und Dimethylamin in Gegenwart von wäßr. Sodalösung im Druckrohr bei 130° (KALLE & Co., D. R. P. 124907; *C.* **1901** II, 1103). — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen.

5-Nitro-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure, 4-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4 g 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit 5 g Anilin (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3441). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247—248°. Sublimiert in Nadeln. — $NaC_{13}H_9O_4N_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_{13}H_9O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure (s. o.) (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3442). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Natriumsalz der N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure in alkoh. Lösung (SCH.). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 6-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 408) und Anilin (GROHMANN, *B.* **24**, 3810). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121° (SCH.), 118° (G.).

Anilid $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 408) mit Anilin (GROHMANN, *B.* **24**, 3811). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

Nitril, 4-Nitro-2-cyan-diphenylamin $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 408) und Anilin (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3444). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

5-Nitro-2-o-toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-5-nitro-anthranilsäure, 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von 10 Tln. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 15 Tln. o-Toluidin auf 180—185° (LOCHER, *A.* **279**, 275). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 253—254°. — $NaC_{14}H_{11}O_4N_2 + 3H_2O$. Orangerote Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $KC_{14}H_{11}O_4N_2 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle. — $AgC_{14}H_{11}O_4N_2$. Braunroter Niederschlag.

5-Nitro-2-p-toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-5-nitro-anthranilsäure, 4-Nitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Erwärmen von 1 Tl. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 1,5 Tln. p-Toluidin auf 170° (KAHN, *A.* **279**, 270). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 262,5° (korr.). Sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig. — $KC_{14}H_{11}O_4N_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2 + 7H_2O$. Zinnoberrote Krystalle.

5-Nitro-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-anthranilsäure, 4'-Nitro-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 2 Tln. asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) auf 150° (KAUFMANN, *A.* **279**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 241° unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. — $KC_{15}H_{13}O_4N_2 + H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{15}H_{13}O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Orangerote Krystalle.

5-Nitro-2-benzalamino-benzoesäure-benzalhydrazid, [N-Benzal-5-nitro-anthranilsäure]-benzalhydrazid $C_{21}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-anthranilsäure-hydrazid (S. 376) mit Benzaldehyd (KRATZ, *J. pr.* [2] **53**, 223). — Gelbe Täfelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 224—225°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

5-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von in konz. Schwefelsäure gelöster Salpetersäure (D: 1,44) auf in Schwefelsäure gelöste N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) bei ca. 40° (RUPE, *B.* **30**, 1097). Durch Erhitzen von 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 435; PERTSCH, D. R. P. 133679; *C.* **1902** II, 554). Bei der Oxydation von 5-Nitro-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 847) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BOGERT, COOK, *Am. Soc.* **28**, 1451). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 213° (P.), 214—216° (S., BI.), 215° (R., Privatmitteilung), 221,5° (korr.) (Bo., C.). In Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer löslich, in der Hitze leicht löslich (P.). — Wird beim kurzen Kochen mit konz. Salzsäure oder alkoh. Kalilauge zu 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) verseift, während Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder konz. Kalilauge 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) liefert (R.).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. gelindem Erhitzen von 5-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 376) mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 473). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 170° 6-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) und 5-Nitro-anthranilsäure-äthylester.

5-Nitro-2-[acetylmethylamino]-benzoesäure-äthylester, N-Methyl-N-acetyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 377) und Acetylchlorid (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 478). — Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 66°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol.

5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ [1]). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **291**, 320. — *B.* Beim Behandeln von 2-Ureido-benzoesäure (S. 345) mit konz. Salpetersäure (GRIESS, *B.* **11**, 1730). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) (GR.).

6-Nitro-2-amino-benzoesäure, 6-Nitro-anthranilsäure [2]) $C_7H_6O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben wenig 3-Nitro-anthranilsäure (S. 373) bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf [3-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (KAHN, *B.* **35**, 472). Durch Einfließenlassen eines homogenen dünnen Breis von Chlorkalk mit eiskalter Natronlauge (30° Bé) in eine eiskalte Lösung von [3-Nitro-phthalsäure]-imid in Natronlauge (30° Bé) und Erwärmen der Mischung auf 100° (SEIDEL, *B.* **34**, 4351; S., BITTNER, *M.* **23**, 421). Durch Behandlung von 3-Nitro-phthal-1-amidsäure (Bd. IX, S. 828) mit Kaliumhypobromit in alkal. Lösung (K., *B.* **35**, 3863; vgl. BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* **27**, 652). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmeckt intensiv süß (K.). F: ca. 180° (Zers.) (K.), 183° bis 184° (S., BI.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform (K.). Löst sich in Alkalien mit ziegelroter Farbe, in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung; liefert aus heißer salzsaurer Lösung ein farbloses Hydrochlorid (K.). — 6-Nitro-anthranilsäure geht beim längeren Stehen in eine in Äther unlösliche Modifikation über (K.). Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung auf dem Wasserbade in 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) überführen (K.). Läßt sich durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure nicht esterifizieren, sondern spaltet dabei CO_2 ab unter Bildung von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) (K.).

---

[1]) Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2063.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310

6-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-6-nitro-anthranilsäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6-Nitro-anthranilsäure gebildete „Nitroacetylanthranil" $O_2N \cdot C_6H_3 \langle {CO \cdot O \atop N = C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279) mit Wasser (Bogert, Chambers, *Am. Soc.* **27**, 653). — Krystalle (aus Wasser). F: 212—214° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Aceton, heißem Alkohol, heißem Essigester, schwer in heißem Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther. — Wird durch langes Kochen mit Wasser langsam verseift.

Amid $C_9H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6-Nitro-anthranilsäure gebildete „Nitroacetylanthranil" (Syst. No. 4279) mit Ammoniak (Bogert, Seil, *Am. Soc.* **27**, 1309). — Krystallinische Masse. F: 218—219° (korr.). Löslich in verd. Alkalien. — Geht beim Erhitzen der alkal. Lösung in 5-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

6-Nitro-2-propionylamino-benzoesäure, N-Propionyl-6-nitro-anthranilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-anthranilsäure (S. 378) mit Propionsäureanhydrid (Bd. II, S. 242) (Bogert, Seil, *Am. Soc.* **29**, 531). — Krystalle (aus Essigester). F: 218° (korr.).

x-Brom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, x-Brom-5-nitro-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_4N_2Br = H_2N \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das aus Isatosäureanhydrid $C_6H_4 \langle {CO \cdot O \atop NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) und Salpetersäure (D: 1,48) erhältliche Nitroisatosäureanhydrid, in Eisessig suspendiert, mit überschüssigem Brom mehrere Stunden auf 100°; aus der entstandenen Lösung krystallisiert beim Erkalten x-Brom-5-nitro-anthranilsäure aus; versetzt man die Mutterlauge mit Brom und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so bilden sich x.x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure und 3.4.6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure; man löst das Gemisch in Aceton; aus der Lösung krystallisiert nach längerem Stehen x.x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure aus; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser 3.4.6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure ab (Dorsch, *J. pr.* [2] **33**, 40). — x-Brom-5-nitro-anthranilsäure bildet gelbe Nadeln, die bei 272° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol.

x.x-Dibrom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, x.x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure[1]) $C_7H_4O_4N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). F: ca. 203°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser (Dorsch, *J. pr.* [2] **33**, 41).

3.4.6-Tribrom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, 3.4.6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure[1]) $C_7H_3O_4N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. oben im Artikel x-Brom-5-nitro-anthranilsäure. — Weiße Nadeln. F: 196°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (D., *J. pr.* [2] **33**, 42).

3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dinitro-anthranilsäure[1]) $C_7H_5O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) beim Kochen mit überschüssiger Ammoniaklösung (P. Cohn, *M.* **22**, 387; Purgotti, Contardi, *G.* **32** I, 531). In geringer Menge beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak, neben dem als Hauptprodukt entstehenden 3.5-Dinitro-anthranilsäure-methylester (S. 380) (Salkowski, *A.* **173**, 45, 48). Beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak, neben 3.5-Dinitro-anthranilsäure-äthylester (S. 380) (S., *A.* **173**, 50, 51). Aus 6.8-Dinitro-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 3062) durch Oxydation mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure und Essigsäure, neben 3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimtsäure (S. 491) (van Dorp, *R.* **23**, 317). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 256° (S.; Pu., Con.), 265° (P. Cohn), 268° (korr.) (v. D.). 100 g Wasser lösen bei 15° 0,018—0,0185 g Säure (v. D.). Schwer löslich in Alkohol (S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.3.5-Triamino-benzoesäure (S. 455) (P. Cohn, Schifferes, *C.* **1902** I, 1293). Liefert mit verd. Natronlauge 3.5-Dinitro-

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

salicylsäure (Bd. X, S. 122), mit konz. Natronlauge 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) (Pu., Con.). — $NH_4C_7H_4O_6N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure (S.).

Methylester $C_8H_7O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.5-Dinitro-anthranilsäure (S. 379) beim Erhitzen von Methyläther- oder von Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak (Salkowski, *A.* **173**, 45, 48). — Gelbe Blättchen oder Nadeln. F: 165° (S.), 166,5—167,5° (korr.) (van Dorp, *R.* **23**, 319). Schwer löslich in siedendem Alkohol (S.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht 3.5-Dinitro-salicylsäure (Bd. X, S. 122) (S.).

Äthylester $C_9H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 3.5-Dinitro-anthranilsäure (Salkowski, *A.* **173**, 47). Neben 3.5-Dinitro-anthranilsäure beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak (S., *A.* **173**, 50, 51). — Gelbe Blättchen. F: 135° (S.), 133° (korr.) (van Dorp, *R.* **23**, 319). Schwer löslich in kochendem Alkohol (S.).

Nitril $C_7H_4O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) (Blanksma, *C.* **1908** II, 1827) oder aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) (Bl., *R.* **20**, 413) und alkoh. Ammoniak. — Gelbe Krystalle. F: 217° (Bl., *C.* **1908** II, 1827), 219° (Bl., *R.* **20**, 413).

3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_8H_7O_6N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) in Sodalösung mit Methylaminlösung (Ullmann, *A.* **366**, 83). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 233°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol.

Nitril $C_8H_6O_4N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) mit alkoh. Methylaminlösung (Blanksma, *R.* 21, 274). Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) mit alkoh. Methylaminlösung (B., *R.* **21**, 274). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. — Liefert beim Nitrieren N-Methyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril (S. 383).

3.5-Dinitro-2-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_9H_9O_6N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) in Sodalösung mit Dimethylaminlösung (Ullmann, *A.* **366**, 83). — Orangegelbe Nadeln. F: 185°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

3.5-Dinitro-2-äthylamino-benzonitril N-Äthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure-nitril $C_9H_8O_4N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) mit alkoh. Äthylaminlösung (Blanksma, *R.* **21**, 274). Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (Bd. X, S. 124) mit alkoh. Äthylaminlösung (B., *R.* **21**, 274). — Gelbe Krystalle. F: 121°. — Liefert beim Nitrieren N-Äthyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril (S. 383).

3.5-Dinitro-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 6,1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 2,3 g Anilin in Gegenwart von 7 g Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (P. Cohn, *M.* **22**, 389). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 3 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung (Purgotti, Contardi, *G.* **32** I, 575; Ullmann, *A.* **366**, 83). Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) beim Kochen mit Eisessig und Anilin (Zincke, *J. pr.* [2] **82**, 22). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (P. Cohn; Z.), 215° (Pu., Con.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (P. Cohn). — Gibt bei der Reduktion mit der berechneten Menge Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung 4-Nitro-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 448) (U.). Bei der Einw. von überschüssigem Schwefelammonium, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, entsteht 4.6-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 455) (U.). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) (P. Cohn). — Salze: P. Cohn. Ammoniumsalz. Rote Krystalle. Monoklin prismatisch (von Lang, *M.* **22**, 390; *Z. Kr.* **40**, 624; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 55). — Natriumsalz. Dunkelgelbe Nädelchen. Löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Rote Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz. Gelber Niederschlag. — Bariumsalz. Gelbe Tafeln. — Anilinsalz $C_{13}H_9O_6N_3 + C_6H_7N$. Rote Nadeln. Zersetzt sich von 141° ab und schmilzt bei 253° (Pu., Con.); F: 192° (U.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (U.).

Nitril, 4.6-Dinitro-2-cyan-diphenylamin $C_{13}H_8O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) und Anilin (Blanksma, *R.* **20**, 419). — Gelbe Nadeln. F: 183°.

3.5-Dinitro-2-äthylanilino-benzoesäure, N-Äthyl-N-phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-N-äthyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 9,7 g Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 329). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°. Löslich in warmem Wasser und siedendem Alkohol, ziemlich löslich in Essigsäure, schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol. — Kaliumsalz. Rote Nadeln.

3.5-Dinitro-2-o-toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4'.6'-Dinitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei etwa 3-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 8,7 g o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (P., L., *G.* **33** II, 325). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Löslich in Äther, Essigsäure, Chloroform, Aceton, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol. — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen. — $KC_{14}H_{10}O_6N_3 + H_2O$. Rotes Pulver.

3.5-Dinitro-2-m-toluidino-benzoesäure, N-m-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-3'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 8,7 g m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (P., L., *G.* **33** II, 327). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 203°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure.

3.5-Dinitro-2-p-toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (P., L., *G.* **33** II, 327). Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) beim Kochen mit Eisessig und p-Toluidin (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 22). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich von 200° an; F: 220° (P., L.), 228° (Z.). Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure, schwer in Wasser und Chloroform, unlöslich in Benzol (P., L.). — Natriumsalz. Rote Blättchen (P., L.). — $KC_{13}H_{10}O_6N_3 + 2H_2O$. Purpurrotes Pulver (P., L.).

4.6.3'-Trinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei etwa 2-stdg. Kochen alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit alkoh. Ammoniak am Rückflußkühler (CUTTITTA, *G.* **36** I, 325). — Gelbe Blättchen mit $2^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). F: 232° (C.). Schwer löslich in Wasser und Essigsäure, weit weniger löslich in Benzol (C.). — Ammoniumsalz. Goldgelbe Blättchen. F: 220°; schwer löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in Benzol, Xylol und Alkohol (C.). — $NaC_{14}H_9O_8N_4 + 2^1/_2H_2O$. Orangerote Krystalle. Triklin pinakoidal (RANFALDI, *G.* **36** I, 327; *R. A. L.* [5] **15** I, 715; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 55). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.).

$$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2) \cdot NO_2$$

3.5-Dinitro-2-α-naphthylamino-benzoesäure, N-α-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_{17}H_{11}O_6N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$.

a) Präparat von Purgotti, Lunini. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 4,8 Mol.-Gew. α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 328). — Krystallinisches ziegelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 226° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich in siedendem Alkohol, Essigsäure und Aceton.

b) Präparat von P. Cohn. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Gegenwart von Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (P. COHN, *M.* **22**, 393). — Rote Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 150—151°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser; leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, vollkommen unlöslich in Ligroin. — Kaliumsalz. Orangerote Nadeln (aus Wasser). — Calciumsalz. Roter Niederschlag, der beim Kochen in dunkelviolette Nädelchen übergeht.

3.5-Dinitro-2-β-naphthylamino-benzoesäure, N-β-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_{17}H_{11}O_6N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$.

a) Präparat von Purgotti, Lunini. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 4,8 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 329). — Krystalle. F: 210° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure.

b) Präparat von P. Cohn. *B.* Beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in Gegen-

wart von Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (P. COHN, *M.* **22**, 395). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und in Ligroin. — Kaliumsalz. Orangerote Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

4.6-Dinitro-2′-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_7N_3$, s. Formel I. *B.* Beim Kochen von 2,46 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1,09 g 2-Amino-phenol (Bd. XIII, 354), 2,7 g krystallisiertem Natriumacetat und 15 g Wasser (ULLMANN, *A.* **366**, 89; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *C.* **1908** II, 839). — Rotbraune Nadeln. F: 213° (U.). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig mit orangegelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter, in Alkalien mit rotbrauner Farbe (U.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkalien 2-Nitro-phenoxazin-carbonsäure-(4) (s. Formel II) (Syst. No. 4311) (U.; A.-G. f. A.).

I. $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)_2$ II. [Phenoxazin-Ring mit NH, O, CO_2H, NO_2]

4.6-Dinitro-4′-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 108872; *C.* **1900** II, 509; P. COHN, *M.* **22**, 392). — Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 103° (P. C.), 105° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; löslich in viel heißem Wasser; unlöslich in Schwefelkohlenstoff (P. C.). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Baumwollfarbstoff (K. & Co.). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 97—99°, mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 123° (P. C.). — Ammoniumsalz. Rote Täfelchen. Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat Silberspiegel (P. C.). — Natriumsalz. Rote Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (P. C.). — Bariumsalz. Rote Nadeln. Zerfließlich (P. C.).

$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)_2$

3.5-Dinitro-2-[β.β.β-trichlor-äthylidenamino]-benzoesäure, N-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_9H_4O_6N_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N.N′-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure (S. 333) und Salpetersäure (D: 1,52) (NIEMENTOWSKI, *B.* **35**, 3899). — Gelblichbraune Kryställchen. Schmilzt bei 187° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, schwer in siedendem Äther; unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren, löslich in Alkalilauge mit blutroter Farbe.

Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-2-carboxy-anil] $C_{12}H_9O_7N_3$, nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) in wäßr. Lösung mit Alkali (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 20). — Rotbraunes Krystallpulver mit 1 H_2O. F: 135—140° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, das Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds zurück. Beim Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure entsteht neben ziemlich viel Anhydrid die 3.5-Dinitro-anthranilsäure (S. 379). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol entsteht Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) und 3.5-Dinitro-anthranilsäure.

$O_2N\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CHO$

3.5-Dinitro-2-acetylanilino-benzoesäure, N-Phenyl-N-acetyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_7N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure (S. 380) (P. COHN, *M.* **22**, 390). — Gelbe Nädelchen. F: 209—210°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3.5-Dinitro-2-benzoylanilino-benzoesäure, N-Phenyl-N-benzoyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-N-benzoyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{13}O_7N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure (S. 380) (P. C., *M.* **22**, 391). — Nadeln. F: 120—121°.

4.6-Dinitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_8N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,93 g Glykokoll (Bd. IV, S. 333) und 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 333). — Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol. — $Ag_2C_9H_5O_8N_3$. — $BaC_9H_5O_8N_3 + 2H_2O$. Nadeln.

$O_2N\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_8N_3$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H CO_2H — $C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2$ ($\cdot NO_2$, NO_2)

a) Präparat von Purgotti, Lunini. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 0,7 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Gegenwart von Sodalösung (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 330). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 251—252°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und warmer Essigsäure, schwer in kalter Essigsäure und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

b) Präparat von P. Cohn. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1,1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Gegenwart von Natriumacetatlösung (P. COHN, *M.* **22**, 396). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 135° zu sintern, bei 153° zu schmelzen und ist bei 159° völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — Silbersalz. Gelber käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen dunkelgelb färbt. — $BaC_{14}H_7O_8N_3$. Orangegelbe Nadeln.

4.6-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{11}O_9N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 254—255° (P. COHN, *M.* **22**, 397).

4.6-Dinitro-2'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) in siedender wäßriger Natriumacetatlösung (ULLMANN, *A.* **366**, 91). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Alkohol unter langsamem Zusatz von konz. Salzsäure 2-Amino-phenazin (Syst. No. 3719).

NH_2 CO_2H — $C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2$ ($\cdot NO_2$, NO_2)

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-benzonitril, N-Methyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril, Methyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin $C_8H_5O_6N_5 = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Durch Nitrieren von N-Methyl-3.5-dinitro-anthranilsäure-nitril (S. 380) mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **21**, 275). — F: 112°.

3.5-Dinitro-2-äthylnitramino-benzonitril, N-Äthyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril, Äthyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin $C_9H_7O_6N_5 = O_2N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Durch Nitrieren von N-Äthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure-nitril (S. 380) mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (B., *R.* **21**, 275). — F: 89°.

4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsenmonoxyd $C_9H_8O_4NAs$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 2320.

CO_2H — $OAs\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

Derivat eines Schwefelanalogons der Anthranilsäure.

2-Amino-thiobenzamid $C_7H_8N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SH){:}NH$. *B.* Anthranilsäure-nitril (S. 322) wird mit Alkohol, der bei 0° mit trocknem Ammoniak und trocknem Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt (BOGERT, BRENEMAN, HAND, *Am. Soc.* **25**, 375). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Anthranilsäure-nitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3717). — Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 121,5° nach vorherigem Sintern (R., G.), bei 121—122° (Bo., BR., H.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, weniger in Wasser, Benzol, kaum löslich in Petroläther (R., G.). — Gibt mit alkoh. Jodlösung das Hydrojodid des 3.5-Bis-[2-amino-phenyl]-1.2.4-thiodiazols (Formel I) (Syst. No. 4608) (R., G.). Gibt mit Natriumnitrit in stark salzsaurer Lösung das Thion-benzo-1.2.3-triazindihydrid der Formel II (Syst. No. 3876) (R., G.). — $C_7H_8N_2S + HCl$. Farblose Nädelchen. Zersetzt sich bei 203°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R., G.).

I. NH_2 NH_2 — $C_6H_4\cdot C{<}^{N\cdot S}_{N}{>}C\cdot C_6H_4$ II. $C_6H_4{<}^{CS-NH}_{N{=}N}$

3-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

3-Amino-benzoesäure, m-Amino-benzoesäure $C_7H_7O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Bildung. Bei der Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) mit Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* [1] **36**, 103; *Berzelius' Jahresber.* **26**, 450), in siedender wäßriger

Lösung (GERLAND, *A.* **91**, 188; ERNST, *J. pr.* [1] **81**, 97; *J.* **1860**, 299). Man löst 3-Nitrobenzoesäure in überschüssigem starkem wäßrigem Ammoniak, sättigt die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, filtriert vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade; den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GRIESS, *A.* **117**, 2 Anm.; vgl. GERLAND, *A.* **91**, 188). Durch Reduktion der 3-Nitro-benzoesäure mit Essigsäure und Eisen (SCHIFF, *J. pr.* [1] **70**, 283; *A.* **101**, 94; HARBORDT, *A.* **123**, 287) oder mit Zinn oder Zink und warmer Salzsäure (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 265, 267) oder mit Zinnchlorür in Salzsäure (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 445). Aus 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (S. 412) und 6-Chlor-3-amino-benzoesäure (S. 412) durch Einw. von Natriumamalgam und Wasser (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* **147**, 260, 265); desgleichen aus 4-Brom-3-amino-benzoesäure (S. 413) (HÜBNER, *A.* **222**, 180). Beim Kochen der 3-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) mit verd. Salzsäure (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 486; vgl. auch FAUST, *A.* **160**, 61; MILLER, Ж. **10**, 201; *A.* **208**, 245). Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) mit Salzsäure (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **30**, 1138; vgl. MILLER, Ж. **10**, 199; *A.* **208**, 235.

Darstellung. Man reduziert 3-Nitro-benzoesäure mit Schwefelammonium und setzt die gebildete 3-Amino-benzoesäure durch Weinsäure (45 g auf 100 g 3-Nitro-benzoesäure) in Freiheit (HOLLEMAN, VOERMAN, *R.* **21**, 58).

Physikalische Eigenschaften. Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation) (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* **147**, 261, 268). F: 173—175° (FAUST, *A.* **160**, 61; HÜ., BIE.), 174° (WIDNMANN, *A.* **193**, 231), 172—173° (HOLLEMAN, VOERMAN, *R.* **21**, 58). Schmeckt süß und zugleich säuerlich (ZININ, *J. pr.* [1] **36**, 104). D_4 (fest): 1,5105 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). 10 ccm 99,7%ig. Alkohol lösen 0,276 g (KAILAN, *M.* **27**, 1007). Es lösen je 10 ccm destilliertes Wasser bei 14,9° 0,0590 g, Alkohol (von 90 Volumprozent) bei 9,6° 0,2200 g, absol. Äther bei 5,6° 0,1810 g, Eisessig bei 10° 0,778 g, Essigester bei 10,8° 0,1124 g, Schwefelkohlenstoff bei 10,8° 0,0020 g; 3-Amino-benzoesäure ist unlöslich in Petroläther und Benzol (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [7] **4**, 537, 539, 540). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 259; in Methylalkohol und in Äthylalkohol: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 260; *C.* **1904** II, 935. Die alkoh. Lösung der 3-Amino-benzoesäure zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft gelbgrüne Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1898**, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei 17°: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 95, bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 262. Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: $1,67 \times 10^{-5}$ (bestimmt durch Zersetzung von Diazoessigester) (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **62**, 729), $1,63 \times 10^{-5}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 565; berechnet von WALKER, *Ph. Ch.* **51**, 709); Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $1,22 \times 10^{-11}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Leitfähigkeitsmessung und durch Hydrolyse von Äthylacetat bestimmt wurde) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 565, 582; vgl. LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 561). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 163; vgl. LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen [Stuttgart 1909], S. 31. 3-Amino-benzoesäure reagiert gegen Methylorange fast neutral (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37). Erfordert bei der Neutralisation gegen Lackmus, Phenolphthalein und Poirrierblau genau 1 Mol. Natronlauge (BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1380; *A. ch.* [7] **25**, 56; vgl. H. MEYER, *M.* **21**, 929). Wärmetönung bei der Salzbildung mit Natronlauge bezw. Salzsäure: LUGININ, *A. ch.* [5] **17**, 259.

Chemisches Verhalten. 3-Amino-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen mit Platinschwamm in Anilin und Kohlendioxyd (CHANCEL, *C. r.* **28**, 422; *J.* **1849**, 360). Entwickelt beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 300° nur Spuren von CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Bräunt sich in feuchtem Zustand sowie in wäßr. Lösung an der Luft (G. FISCHER, *A.* **127**, 144; WIDNMANN, *A.* **193**, 232). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein oder beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung wird Benzoesäure gebildet (GERLAND, *A.* **91**, 195). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* **35**, 332. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure spaltet bei 180° glatt in Benzoesäure und Ammoniak (KWISDA, *M.* **12**, 428). 3-Amino-benzoesäure läßt sich mit 4%igem Natriumamalgam in heißer, durch Salzsäure sauer erhaltener Lösung zu 3-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 619) reduzieren (LANGGUTH, *B.* **38**, 2062). Das Kupfersalz liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung Benzoesäure und Ammoniak (HÜBNER, PETERMANN, *A.* **149**, 149). Bei der Reduktion von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol entstehen 3-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301), 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure Bd. X, S. 5), Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX. S. 7), 3-Isoamylamino-benzoesäure (S. 393), 3-Isoamylamino-hexahydrobenzoesäure und eine Säure $C_{12}H_{16}O_3$ (vielleicht 5-Oxy-2-isoamyl-benzoesäure) (S. 388); in äthylalkoholischer Lösung entsteht ebenfalls 3-Amino-hexahydrobenzoesäure; als Nebenprodukt bildet sich dabei eine Säure $C_9H_{10}O_3$ (vielleicht 5-Oxy-2-äthyl-benzoesäure) (S. 388) (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 324). Beim Sättigen einer heißen wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Chlor bildet sich Benzoesäure (GERLAND, *A.* **91**,

196). Beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht Tetrachlorchinon (Bd. VII, S. 636) und daneben Trichlorchinon (WIDNMANN, *A.* **193**, 234; vgl. ERLENMEYER, *J.* **1861**, 404). 3-Amino-benzoesäure läßt sich in salzsaurer Lösung durch Bromwasser in 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure (S. 413) überführen (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 6; HÜBNER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1708; LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 589). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung der 3-Amino-benzoesäure entstehen x.x-Dijod-3-amino-benzoesäure (S. 413) und x.x'-Dijod-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2139) (BENEDIKT, *B.* **8**, 384). Durch Jodierung mit Jod und Jodsäure unter bestimmten Bedingungen ist 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure (S. 414) erhältlich (KRETZER, *B.* **30**, 1944). Läßt man nitrose Gase auf die Lösung von 3-Amino-benzoesäure in kalter wäßriger oder alkoholischer Salpetersäure einwirken, so scheidet sich 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) aus (GRIESS, *A.* **120**, 126). Sättigt man einen Brei aus schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure und verd. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen, so erhält man 1-Carboxy-benzol-diazoniumsulfat-(3) und das entsprechende Nitrat (GRIESS, *B.* **9**, 1655). Das Nitrat entsteht auch beim Leiten von nitrosen Gasen in die kalte alkoholische Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure (HAND, *A.* **234**, 152). Die Diazotierung der 3-Amino-benzoesäure erfolgt auch beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Suspension von 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure unter Kühlung (RODER, *A.* **236**, 164). Leitet man nitrose Gase in eine kalte alkoholische Lösung der 3-Amino-benzoesäure, so entsteht Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2236) (GRIESS, *A.* **113**, 334); diese entsteht auch beim schwachen Erwärmen der alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylnitrit (GRIESS, *A.* **117**, 3); ferner beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 3-Amino-benzoesäure und 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(3) (GRIESS, *Z.* **1864**, 462; *J.* **1864**, 353). Beim Behandeln von 3-Amino-benzoesäure, gelöst in siedendem Wasser, mit nitrosen Gasen entsteht 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) (GERLAND, *A.* **91**, 189; G. FISCHER, *A.* **127**, 148). Versetzt man eine Cuprochlorid enthaltende salzsaure Lösung von 3-Amino-benzoesäure nahe bei Siedetemperatur mit Natriumnitritlösung, so bildet sich 3-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 337) (SANDMEYER, *B.* **17**, 1634). Durch Eintragen von 3-Amino-benzoesäure in rauchende Salpetersäure erhält man 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 148) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 11). 3-Amino-benzoesäure wird durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt (GERLAND, *A.* **86**, 150). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817) unter Bildung von Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (CHANCEL, *C. r.* **28**, 423; *J.* **1849**, 360). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 170° entsteht 3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und daneben 5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 244; VAN DOESSEN, *R.* **29** [1910], 389). 3-Amino-benzoesäure geht beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 200° (HARBORDT, *A.* **123**, 289) oder beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, SIEBERT, *A.* **274**, 247) in ihr Anhydrid $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (S. 389) über. Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Produktes mit siedendem Wasser wird nach HARBORDT, *A.* **123**, 290, eine Verbindung $(C_7H_5O_2N)_x$ (S. 388) erhalten. Über ein auf ähnliche Weise erhaltenes Produkt vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] **42**, 75. MICHAELIS, v. AREND, *A.* **326**, 241, erhielten aus 3-Amino-benzoesäure und PCl_5 ohne Verdünnungsmittel unter nicht näher angegebenen Bedingungen das Anhydrid $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ und Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid] $Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (S. 411), beim Erwärmen der 3-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 in Chloroform-Suspension glatt das letzte Produkt. 3-Amino-benzoesäure liefert beim Schmelzen mit Ätzkali viel Ammoniak und nur wenig Anilin (GERLAND, *A.* **86**, 146, 155; REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* **132**, 142).

Erhitzt man 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid auf 100° im Druckrohr, so erhält man das Hydrojodid der 3-Methylamino-benzoesäure (S. 391) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1007). Läßt man 3-Amino-benzoesäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol stehen und erhält die Mischung durch Kali immer alkalisch, so bildet sich das 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat (S. 392) (CUM.; vgl. GRIESS, *B.* **6**, 586). Beim Kochen von 3-amino-benzoesaurem Kalium mit Äthyljodid und Alkohol wurden immer Gemische von 3-Äthylamino- und 3-Diäthylamino-benzoesäure erhalten; bei Anwendung von Allyljodid entsteht nur 3-Diallylamino-benzoesäure (S. 393) (GRIESS, *B.* **5**, 1038, 1041). 3-Amino-benzoesäure liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol 3-Pikrylamino-benzoesäure (S. 393) (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). 3-Amino-benzoesäure liefert beim Kochen mit Äthylenbromid und Alkohol N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-äthylendiamin (S. 410) (SCHIFF, PARENTI, *G.* **14**, 465; *A.* **226**, 244). 3-Amino-benzoesäure gibt mit Pentamethylendibromid 3-Piperidino-benzoesäure (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 858). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Chloroform und Kalilauge entsteht eine Amino-formyl-benzoesäure(?) (Syst. No. 1916) (ELLIOTT, *Soc.* **69**, 1513; vgl. E., *Soc.* **77**, 213). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure entsteht 3-Amino-benzoesäure-methylester (S. 389) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1007; FREUNDLER,

Bl. [4] 1, 220 Anm.). Behandelt man das 3-amino-benzoesaure Natrium in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat, so erhält man 3-Methylamino-benzoesäure und 3-Dimethylamino-benzoesäure (S. 392) (CUMM.). Geschwindigkeit der Veresterung von 3-Amino-benzoesäure durch äthylalkoholische Salzsäure: KAILAN, *M.* **27**, 1007. BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 51 erhielten aus 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure, gelöst in Alkohol, und 1 Mol.-Gew. wäßr. Formaldehydlösung Gemische von N.N'-Methylen-bis-[3-amino-benzoesäure] und 3-Methylenamino-benzoesäure, die nicht getrennt werden konnten. Aus 3-Amino-benzoesäure und Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in siedendem Eisessig entsteht polymere 3-Methylenamino-benzoesäure (S. 394) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1573). 3-Amino-benzoesäure, gelöst in 1 Mol.-Gew. Salzsäure, gibt mit Cyankalium und Formaldehyd 3-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure (S. 408) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1573). Beim Vermischen von 3-Amino-benzoesäure und Acetaldehyd in verd. wäßr. Lösung entsteht 3-Äthylidenamino-benzoesäure (S. 394) (SCHIFF, *G.* **11**, 453; *A.* **210**, 117). Mit Chloral in siedendem Benzol entsteht N.N'-[$\beta.\beta.\beta$-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzoesäure] (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 939). 3-Amino-benzoesäure gibt, in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, 3-[α-Oxy-benzylamino]-benzoesäure (S. 394) und 3-Benzalamino-benzoesäure (S. 395) (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3521). Beim Schütteln einer mit SO_2 gesättigten wäßr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd entsteht eine Verb. $C_{14}H_{15}O_6NS$ (S. 394) (SCHIFF, *G.* **11**, 459; *A.* **210**, 124). Beim Erhitzen der 3-Amino-benzoesäure mit Eisessig auf 160° oder ihres Zinksalzes mit Acetylchlorid auf 100° entsteht 3-Acetamino-benzoesäure (FOSTER, *Soc.* **13**, 235; *A.* **117**, 165). Diese entsteht auch beim Behandeln des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Acetanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 484) sowie aus 3-Amino-benzoesäure beim Vermischen mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 113) oder durch Verschmelzen mit Acetamid oder Erhitzen mit Essigester auf 150° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 557; *A.* **232**, 148). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Chloressigsäure und Soda in wäßr. Lösung entsteht eine bei 210—212° schmelzende Verbindung (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **11**, 382). 3-Amino-benzoesäure gibt mit 2-chlor-benzoesaurem Kalium und wasserfreier Soda in siedendem Amylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupferpulver Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.3') (S. 409) (ULLMANN, *A.* **355**, 355). Beim Erhitzen von 7 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 6 Tln. wasserfreier Oxalsäure auf 150—155° entsteht [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure (S. 398) (SCHIFF, *G.* **15**, 544; *A.* **232**, 142; vgl. GRIESS, *B.* **18**, 2412 Anm.). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxalester und Alkohol entsteht [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester (S. 398) (SCHIFF, *G.* **14**, 227; *A.* **232**, 131). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxamäthan $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht das Ammoniumsalz des [3-Carboxy-phenyl]-oxamids (S. 398) (SCHIFF, *G.* **15**, 537; *A.* **232**, 133). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine wäßrige Lösung von 3-Amino-benzoesäure werden Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 399) und [3-Carboxy-phenyl]-cyanformamidin $NC \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 399) gefällt; leitet man Dicyan in eine alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure, so entstehen Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin $HN:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (S. 405) und O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) (GRIESS, *B.* **11**, 1987; **16**, 336 Anm.). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Malonester auf 165—170° entsteht N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malonamid (S. 400) (v. POLLACK, *M.* **26**, 327, 330). Beim Kochen dieser Komponenten mit Alkohol entsteht außerdem N-[3-Carboxy-phenyl]-malonamidsäureäthylester (S. 400) (SCHIFF, *G.* **15**, 546; *A.* **232**, 144). 3-Amino-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Citraconsäure in wäßr. Lösung N-[3-Carboxy-phenyl]-citraconsäureimid (Syst. No. 3202) (MICHAEL, PALMER, *B.* **19**, 1390; *Am.* **9**, 201). Bei Einw. von 3-Amino-benzoesäure auf Phthalsäurediäthylester entstehen 3-Phthalimido-benzoesäure (Syst. No. 3214) und deren Äthylester (PELLIZZARI, *G.* **15**, 554; *B.* **18**, 216). Beim Schmelzen von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) entsteht 3-Phthalimido-benzoesäure (GABRIEL, *B.* **11**, 2262; PIUTTI, *G.* **13**, 329)[1]). Diese entsteht auch beim Erhitzen mit Phthalimid (Syst. No. 3207) auf 200° oder mit N-Phenyl-phthalimid auf 180° (PIUTTI, *G.* **13**, 334, 335; *B.* **16**, 1320). Bindung von Kohlendioxyd durch 3-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 432. Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) entsteht [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) (GRIESS, *B.* **9**, 797). Das salzsaure oder schwefelsaure Salz der 3-Amino-benzoesäure liefert mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (MENSCHUTKIN, Ж. **1**, 39; *A.* **153**, 84). Beim Einleiten von Phosgen in die benzolische Suspension der 3-Amino-benzoesäure entsteht N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (SARAUW, *B.* **15**, 44). Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) gibt mit der freien 3-Amino-benzoesäure bei 100° (KÜHN, *B.* **17**, 2882) oder beim Schütteln mit der wäßr. Lösung des Natriumsalzes (PAAL, *B.* **27**, 979) 3-[ω-Phenyl-

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* **32**, 115.

ureido]-benzoesäure (S. 403). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in die kalte alkoholische Lösung der 3-Amino-benzoesäure entsteht 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404), beim Einleiten von Chlorcyan in geschmolzene 3-Amino-benzoesäure entsteht neben Zersetzungsprodukten der 3-Cyanamino-benzoesäure auch N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2113, 2117). Beim Verschmelzen von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff entsteht 3-Ureido-benzoesäure, die teilweise in N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff übergeht (GRIESS, *B.* **2**, 47; *J. pr.* [2] **4**, 292); beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 130° entsteht fast quantitativ N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2128). Bei längerem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure entsteht [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404) (GRIESS, *B.* **7**, 575; **8**, 323). Aus schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure und Rhodankalium (Bd. III, S. 150) in wenig Wasser erhält man das rhodanwasserstoffsaure Salz, das sich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abdampfen in 3-Thioureido-benzoesäure (S. 405) überführen läßt (ARZRUNI, *B.* **4**, 407). Beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Thiophosgen auf 100° entstehen N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) und wenig 3-Carboxy-phenylsenföl (S. 408) (RATHKE, SCHÄFER, *A.* **169**, 101). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Thioharnstoff auf 130° entsteht N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (RATHKE, SCHÄFER, *A.* **169**, 103). Dieser entsteht auch aus 3-Amino-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (MERZ, WEITH, *B.* **3**, 812; GRIESS, *A.* **172**, 171). Beim Erhitzen gleicher Teile 3-Amino-benzoesäure und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) im Druckrohr auf 100° entsteht neben N.N'-Diphenyl-thioharnstoff 3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (F: 260—262°) (ASCHAN, *B.* **17**, 428). Beim Erhitzen von 4 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 3 Tln. krystallisierter Äpfelsäure auf 140—150° entsteht neben etwas Fumarsäure N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malamid (S. 409) (SCHIFF, *G.* **16**, 37; *A.* **232**, 166). 3-Amino-benzoesäure liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 150—160° neben anderen Produkten N-[3-Carboxy-phenyl]-tartramidsäure (S. 409) und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-tartramid (S. 409) (SCHIFF, *G.* **16**, 28; *A.* **232**, 157). Einw. von Glyoxylsäure auf 3-Amino-benzoesäure: BÖTTINGER, *Ar.* **233**, 208. Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit dem gleichen Gewicht Acetessigester und 2 Tln. Alkohol entsteht Acetessigsäureäthylester-[3-carboxy-anil] (S. 410); beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Acetessigester ohne Solvens entsteht jedoch 3-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure (S. 410) (PELLIZZARI, *R. A. L.* [4] **6** II, 332, 334; *G.* **21** I, 341, 343). 3-Amino-benzoesäure kondensiert sich in essigsaurer Lösung mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) zu Acetessigsäurenitril-[3-carboxy-anil] (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 503). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Alkohol entsteht N-[3-Carboxy-phenyl]-β-[3-carboxy-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CO\\ CH_2\text{———}C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 3221) (DÖBNER, FETTBACK, *A.* **281**, 5; vgl. v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; BORSCHE, *B.* **41**, 3886).

Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Anilin wird 3-Amino-benzoesäure-anilid gebildet (PIUTTI, *G.* **13**, 337; *B.* **16**, 1321).

Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-amino-benzoesaurem Anilin entsteht das 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-pentanon-(2) (S. 395) (SCHIFF, *G.* **17**, 338; *A.* **239**, 361; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824). Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 3-Amino-benzoesäure s. S. 386. 3-Amino-benzoesäure verbindet sich mit Isatin (Syst. No. 3206) in siedendem Alkohol zu Isatin-β-[3-carboxy-anil] $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\\ NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3206) (SCHIFF, *G.* **11**, 457; *A.* **210**, 121). Einw. von Phthalimid auf 3-Amino-benzoesäure s. S. 386. Kondensation von 3-Amino-benzoesäure mit Gallocyaninfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 166679; *C.* **1906** I, 620.

Biochemisches Verhalten. Giftwirkung der 3-Amino-benzoesäure: HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 371. 3-Amino-benzoesäure geht im Organismus des Menschen, Hundes und Kaninchens zum Teil in 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) über (SALKOWSKI, *H.* **7**, 94, 113; R. COHN, *B.* **25**, 2462; *H.* **17**, 292); manchmal tritt auch 3-Amino-hippursäure (S. 390) im Harn auf (SALK.).

Verwendung. 3-Amino-benzoesäure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen; vgl. darüber: Soc. St. Denis, D. R. P. 29991; *Frdl.* **1**, 539; BAYER & Co., D. R. P. 58271, 59081, 60494, 60500, 63104, 68529, 69445, 74198, 74516, 78493, 86314; *Frdl.* **3**, 614, 617, 620, 622, 624, 776, 778, 779; **4**, 793, 795; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 76127; *Frdl.* **3**, 746.

Farbreaktionen: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **114**, 1275; *Bl.* [3] **7**, 681.

Salze. $C_7H_7O_2N+NH_2\cdot OH$. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (SSABANEJEW, Ж. **31**, 381; *C.* **1899** II, 32). — $NaC_7H_6O_2N$ (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (VOIT. *A.* **99**. 102). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (HÜBNER,

BIEDERMANN, *A*. **147**, 262). — $AgC_7H_6O_2N + H_2O$. Nadeln (COHN, *H*. **17**, 290). Fast unlöslich in kaltem Wasser (CHANCEL, *C. r*. **28**, 423; *J*. **1849**, 360). — $Mg(C_7H_6O_2N)_2 + 7 H_2O$. Sechsseitige durchsichtige Säulen (VOIT). — $Ca(C_7H_6O_2N)_2 + 3 H_2O$. Nadeln oder Tafeln. In Wasser äußerst leicht löslich (HÜ., BI., *A*. **147**, 269). — $Sr(C_7H_6O_2N)_2 + 2 H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VOIT). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (COHN, *H*. **17**, 290). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (HÜ., BI.). — $Zn(C_7H_6O_2N)_2$ (bei 100°). Körniger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig (FOSTER, *Soc*. **13**, 236; *A*. **117**, 166). — $Pb(C_7H_6O_2N)_2$. Schwer lösliche Nadeln oder Blätter (HÜ., BI.). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (CAHOURS, *A. ch*. [3] **53**, 324; *A*. **109**, 12). — $C_7H_7O_2N + HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CA.). — $2 C_7H_7O_2N + H_2SO_4 + H_2O$ (vgl. auch HAND, *A*. **234**, 152). Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in kochendem; schmilzt bei 225° und wasserfrei bei 230° (HÜBNER, BIEDERMANN, *A*. **147**, 263, 267, 270). Schmeckt süß (GERLAND, *A*. **86**, 151). — $C_7H_7O_2N + HNO_3$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (GERLAND). — $C_7H_7O_2N + H_3PO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (HARBORDT, *A*. **123**, 290). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z*. **25**, 262). — Oxalat $2C_7H_7O_2N + C_2H_2O_4$. F: 246° (ANSELMINO, *C*. **1906** I, 753). — $C_7H_7O_2N + HCl + SnCl_2$. Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser (WILBRAND, BEILSTEIN, *A*. **128**, 265). — $2 C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (CA.).

„m-Aminobenzoid" $(C_7H_5ON)_2$ (?) $= C_6H_4<^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}>C_6H_4$ (?). *B*. Entsteht neben „Poly-m-aminobenzoid" beim Erhitzen von m-Amino-benzoesäure-anilid (S. 390) mit Anilin auf 200°; beim Auskochen des Produktes mit Alkohol geht „m-Aminobenzoid" in Lösung, während „Poly-m-aminobenzoid" ungelöst bleibt (PIUTTI, *G*. **13**, 340; *B*. **16**, 1321). — Warzen. Schmilzt gegen 225°. Etwas löslich in Benzol, Chloroform, Äther. — Wird von NH_3 oder Anilin, auch bei hoher Temperatur, nicht angegriffen. Spaltet sich beim Erwärmen mit starker Kalilauge unter Bildung von 3-Amino-benzoesäure.

„Poly-m-aminobenzoid" $(C_7H_5ON)_x$. *B*. Siehe oben bei „m-Aminobenzoid". — Amorphes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser fällbar; verhält sich gegen Ammoniak, Anilin oder Kalilauge wie „m-Aminobenzoid" (PIUTTI, *G*. **13**, 340; *B*. **16**, 1322).

Verbindung $(C_7H_5O_2N)_x$. *B*. Entsteht neben dem Phosphat der 3-Amino-benzoesäure, wenn man diese mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Produkt mit Wasser auskocht (HARBORDT, *A*. **123**, 291). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. — $AgC_{14}H_9O_4N_2$. — $Ba(C_{28}H_{19}O_8N_4)_2$.

Säure $C_9H_{10}O_3$ [vielleicht 5-Oxy-2-äthyl-benzoesäure $HO\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot CO_2H$]. *B*. Neben 3-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301) bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Äthylalkohol (BAUER, EINHORN, *A*. **319**, 342). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Gasolin.

Methylester der Säure $C_9H_{10}O_3$ (s. o.) $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3\cdot CH_3$. *B*. Beim Sättigen einer Lösung der Säure $C_9H_{10}O_3$ in Methylalkohol mit HCl (B., EI., *A*. **319**, 343). — Tafeln (aus Gasolin). F: 71°. — Löslich in verd. Natronlauge und aus der Lösung durch CO_2 fällbar.

Äthylester der Säure $C_9H_{10}O_3$ (s. o.) $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3\cdot C_2H_5$. Haarförmige Krystalle (aus Gasolin). F: 96° (B., EI., *A*. **319**, 343).

Acetylderivat der Säure $C_9H_{10}O_3$ (s. o.) $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_9O_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus der Säure $C_9H_{10}O_3$ und Acetanhydrid bei Gegenwart konz. Schwefelsäure (B., EI., *A*. **319**, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Sodalösung.

Benzoylderivat der Säure $C_9H_{10}O_3$ (s. o.) $C_{16}H_{14}O_4 = C_9H_9O_3\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B*. Aus der Säure $C_9H_{10}O_3$ und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (B., EI., *A*. **319**, 344). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, sowie in verd. Sodalösung.

Säure $C_{12}H_{16}O_3$ [vielleicht 5-Oxy-2-isoamyl-benzoesäure $HO\cdot C_6H_3(C_5H_{11})\cdot CO_2H$]. *B*. Bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol, als Nebenprodukt (BAUER, EINHORN, *A*. **319**, 340). — Schuppen (aus Benzol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Äthylacetat.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung der Säure $C_{12}H_{16}O_3$ in der 10fachen Menge Alkohol mit HCl (B., El., *A.* **319**, **340**). — Haarförmige Krystalle (aus Gasolin). F: 75°. Löslich in Natronlauge, daraus durch Kohlendioxyd fällbar.

Funktionelle Derivate der 3-Amino-benzoesäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

3-Amino-benzoesäure-methylester $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 378) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (Chancel, *C. r.* **30**, 753; *J.* **1850**, 419; Cahours, *A. ch.* [3] **53**, 331; *A.* **109**, 16). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 3-Amino-benzoesäure in Methylalkohol (Freundler, *Bl.* [4] **1**, 220 Anm.; vgl. Cumming, *C.* **1906** II, 1007). — Krystalle. F: 36—38°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther (Auwers, Ulrich, *A.* **332**, 196 Anm.). Dissoziationskonstante k bei 25°: $43{,}6\times10^{-12}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (Cumming, *C.* **1906** II, 1007; *Ph. Ch.* **57**, 592, 599). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Krystalle. F: 201—202° (Zers.) (Cu., *C.* **1906** II, 1007).

3-Amino-benzoesäure-äthylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 378) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (Chancel, *C. r.* **30**, 752; *J.* **1850**, 418; Cahours, *A. ch.* [3] **53**, 327; *A.* **109**, 14). Durch Sättigen der heißen alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Chlorwasserstoff (H. Schiff, *A.* **201**, 366 Anm.; Müller, *B.* **19**, 1494). — Öl. Kp: 294° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Ca.), schwer in Wasser (Ca.; Bauer, Einhorn, *A.* **319**, 338). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$ (Ca.; M.). F: 185° (M.). — $C_9H_{11}O_2N + HNO_3$. Prismen (Ca.). — Pikrat. Citronengelbe Körner (aus Alkohol). F: 169° (B., El.). — $C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (Ca.).

3-Amino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_9H_{10}O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure durch Veresterung mit Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (Höchster Farbw., D. R. P. 170587; *C.* **1906** II, 471). Durch Reduktion des nicht näher beschriebenen 3-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-esters (H. F.). — Gibt beim Erhitzen mit Diäthylamin 3-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (s. u.).

3-Amino-benzoesäure-[d-amyl]-ester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 3-Amino-benzoesäure in linksdrehendem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) (Guye, Babel, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 31). — Kp_{35}: 184—187°; D^{18}: 1,051; n_D: 1,5351 (G., B., *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 32; *C.* **1899** I, 467). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{18}$: +6,46°; $[\alpha]_D^{75}$: +5,61° (G., *Bl.* [3] **25**, 550).

3-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[3-amino-benzoat] $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenol-[3-nitro-benzoat] (Bd. IX, S. 380) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in siedendem Alkohol oder mit Zink und Essigsäure bei 50—60° (Riedel, D. R. P. 189333; *C.* **1908** I, 185). — Prismen (aus Methylalkohol oder Äther-Ligroin). F: 72—73°. — Hydrochlorid. Schuppen (aus Alkohol-Äther). F: 160—162°. Wird durch Wasser zerlegt.

3-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{20}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282), gelöst in Benzol, mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) und Reduktion des entstandenen 3-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-esters mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 170587; *C.* **1906** II, 471). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-methylester (s. o.) mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (H. F., D. R. P. 170587). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester (s. o.) mit Diäthylamin auf 100—120° (H. F., D. R. P. 170587). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3′)-bis-[(β-diäthylamino-äthyl)-ester] (Syst. No. 2139) durch reduktive Spaltung (H. F., D. R. P. 172301; *C.* **1906** II, 472). — Krystalle (aus Ligroin). F: 45—47°. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F: 118—120°.

[3-Amino-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$. Zur Konstitution vgl. Michaelis, Siebert, *A.* **274**, 248. — *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure im trocknen Chlorwasserstoffstrome auf 200° (Harbordt, *A.* **123**, 289). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure und Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbade (Michaelis, Siebert, *A.* **274**, 247). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3-Amino-benzoesäure in Abwesenheit eines Lösungsmittels (Michaelis, v. Arend, *A.* **326**, 241). — Graues Pulver.

Unlöslich in Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure (H.; M., S.) und Salpetersäure (M., S.). Löslich in konz. Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar (H.; M., S.). Löst sich in konz. Kalilauge erst bei längerem Erhitzen (M., S.).

3-Amino-benzamid $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Schwefelammonium auf eine siedend heiße wäßrige Lösung von 3-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 381) (CHANCEL, *C. r.* **28**, 293; *A.* **72**, 276; *J.* **1849**, 358). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser (CH.). Die wasserhaltigen Krystalle sind monoklin prismatisch (SCHULZE, *A.* **251**, 158; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 527). Sie schmelzen bei 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 142), 78—79° (SCHU.). Wird bei 100—120° wasserfrei (CH.; B., REICH.). Die wasserfreie Verbindung schmilzt oberhalb 100° (CH.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (CH.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* **21**, 321, durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 407. — Leitet man über wasserfreies 3-Amino-benzamid trocknen Chlorwasserstoff zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei höherer, allmählich bis auf 290° gesteigerter Temperatur, so erhält man neben Salmiak 3.3'-Diamino-dibenzamid (S. 391) (SCHU.). Einwirkung von Hypobromit auf 3-Amino-benzamid: FOLIN, *Am.* **19**, 334. Gibt in alkoh. Lösung mit salpetriger Säure die Diazoaminoverbindung $H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 2236) (SCHU.). Gibt mit Salicylaldehyd in wäßr. Lösung 3-Salicylalamino-benzamid (S. 395) (SCHIFF, *A.* **218**, 187). Liefert mit Isatin in siedender alkoholischer Lösung Isatin-β-[3-aminoformyl-anil] $C_6H_4<\frac{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)}{NH}>CO$ (Syst. No. 3206) (SCHIFF). — $C_7H_8ON_2 + HCl$. Nadeln (CH.). — $C_7H_8ON_2 + HNO_3$. Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser (CH.). — $C_7H_8ON_2 + AgNO_3$. Nadeln (CH.). — $2C_7H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (CH.).

3-Amino-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitrobenzoesäure-anilid (Bd. XII, S. 267) mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* **8**, 35). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Anilin (PIUTTI, *G.* **13**, 337; *B.* **16**, 1321). — Nadeln (aus Wasser). F: 114° (E., V.), 129° (P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (E., V.; P.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 200° die Verbindungen $(C_7H_5ON)_2$ und $(C_7H_5ON)_x$ (S. 388). — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (E., V.; P.). — $2C_{13}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (E., V.).

[3-Amino-benzoyl]-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von [3-Nitro-benzoyl]-harnstoff (Bd. IX, S. 382) mit wäßr. Schwefelammonium (GRIESS, *B.* **8**, 222). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol, fast gar nicht in Äther. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. — Verwandelt sich bei 200° unter Ammoniakentwicklung in eine neutrale, unlösliche Substanz. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser zunächst in NH_3 und 3-Ureido-benzoesäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (S. 402) und dann in Kohlendioxyd, Ammoniak und 3-Amino-benzoesäure. Wird von heißer Salzsäure in 3-Amino-benzoesäure und Harnstoff zerlegt. Gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung. — $C_8H_9O_2N_3 + HCl + H_2O$. Nadeln. — $2C_8H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

3-Amino-benzaminoessigsäure, 3-Amino-hippursäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitrohippursäure (Bd. IX, S. 383) in Schwefelammonium (SCHWANERT, *A.* **112**, 70). Findet sich bisweilen im Harn nach Verfütterung von 3-Amino-benzoesäure (SALKOWSKI, *H.* **7**, 94, 113). — Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 258). Verbindet sich mit Mineralsäuren; das salzsaure Salz verliert aber beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure einen Teil der Säure (SCH.). — Läßt sich diazotieren und durch Verkochen des Sulfats der Diazoniumverbindung in 3-Oxy-hippursäure (Bd. X, S. 141) überführen (GRIESS, *B.* **1**, 190; Co.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Glykokoll (Bd. IV, 333) und 3-Amino-benzoesäure (Co.; SA.).

3-Amino-benzoesäure-[3-amino-anilid], N-[3-Amino-benzoyl]-m-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrobenzoesäure-[3-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 704) mit alkoh. Schwefelammonium (HUGH, *B.* **7**, 1268). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 129°.

3-Amino-benzoesäure-[2.4-diamino-anilid], 2.4-Diamino-1-[3-amino-benzamino]-benzol $C_{13}H_{14}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] (Bd. XII, S. 754), welches aus Benzanilid (Bd. XII, S. 262) durch Nitrierung mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat entsteht (Höchster Farbw., D. R. P. 68237; *Frdl.* **3**, 711). — Nadeln (aus Wasser).

F: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Verwendung für Azofarbstoffe: KALLE & Co., D. R. P. 77804; *Frdl.* 4, 708.

3.3'-Diamino-dibenzamid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über entwässertes 3-Amino-benzamid (S. 390), zuletzt bei 290° (SCHULZE, *A.* 251, 160). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in konz. Mineralsäuren. — Wird beim Erwärmen mit konz. Natronlauge oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 200° in Ammoniak und 3-Amino-benzoesäure zerlegt.

3-Amino-benzonitril $C_7H_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 385) mit Zink und alkoh. Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* 1, 196), mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1321), mit einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 469). Bei der trocknen Destillation von Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] $[-C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ (S. 399) neben Wasser, CO_2, NH_3 und Ammoniumcyanid (GRIESS, *B.* 1, 191). Bei der Destillation von 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (GRIESS, *B.* 8, 861). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 52° (A. W. H.), 53° (GR.), 53—53,5° (korr.) (Bo., BE.). Destilliert unzersetzt bei 288—290° (A. W. H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (GR.), Chloroform, Essigester, Aceton, leicht in heißem Schwefelkohlenstoff (Bo., BE.), ziemlich löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (GR.). — Wird durch Essigsäure und Eisenfeile in Ammoniak und Benzonitril (Bd. IX, S. 275) zerlegt (A. W. H.). Liefert mit $(NH_4)_2S$ 3-Amino-thiobenzamid (S. 418) (A. W. H.). — $C_7H_6N_2 + HCl$. Prismen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (GR.), unlöslich in Äther, Essigester, Benzol (Bo., BE.). — $2C_7H_6N_2 + AgNO_3$. Blättchen (GR.). — $2C_7H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (A. W. H.), gelbe Tafeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (GR.).

3-Amino-benzamidin $C_7H_9N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 386) in die Lösung von Zinnchlorür in heißer, konzentrierter Salzsäure (PINNER, *B.* 28, 468). — Gelbbraunes Öl. — Mit Acetessigester entsteht 6-Oxo-4-methyl-2-[3-amino-phenyl]-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3774). — $C_7H_9N_3 + 2HCl + H_2O$. Prismen. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. — $C_7H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen oder Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

3-Amino-benzamidoxim $C_7H_9ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 10 g 3-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 387) mit der Lösung von 37 g krystallisiertem Zinnchlorür in 250 ccm konz. Salzsäure (SCHÖPFF, *B.* 18, 2472). — Langsam krystallinisch erstarrendes Öl. Löslich in Wasser und Äther. — $C_7H_9ON_3 + 2HCl$. Prismen. Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt.

3-Amino-benzhydrazid, 3-Amino-benzoylhydrazin $C_7H_9ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure-äthylester (S. 389) mit Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 241). — Krystalle (aus Chloroform). F: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Mit Benzoldiazoniumsulfat entsteht 3-Amino-benzazid (s. u.). — $C_7H_9ON_3 + 2HCl$. Krystalle. F: 265°.

3-Amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[3-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzhydrazid (s. o.), gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STR., RA., *J. pr.* [2] 52, 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180°.

3-Amino-benzazid $C_7H_6ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 3-Amino-benzhydrazid (s. o.), gelöst in Wasser, und Benzoldiazoniumsulfatlösung (STR., RA., *J. pr.* [2] 52, 242). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther.

2. Derivate der 3-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen, Mono- und Dicarbonsäuren.

3-Methylamino-benzoesäure $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Methyljodid durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (CUMMING, *C.* 1906 II, 1007). Beim Kochen von 3-[Methylguanidino]-benzoesäure (S. 408) mit Barytwasser (GRIESS, *B.* 8, 325). — Krystalle (aus Wasser). F: 147°; sehr leicht löslich in Alkohol,

Chloroform und Aceton in der Hitze, etwas löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin; löslich in verd. Mineralsäuren (C.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°: k_s: 8×10^{-6} (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung); k_b: ca. $1,2\times10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren bezw. jodwasserstoffsauren Salzes) (C., *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 592, 599). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Sechsseitige Blättchen (G.). — $C_8H_9O_2N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (ZETS.); löslich in heißem Wasser und Alkohol (C.).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine kochende methylalkoholische Lösung von 3-Methylamino-benzoesäure (CUMMING, *C.* **1906** II, 1007). — Krystalle. F: 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle. Wird beim Waschen mit Wasser dissoziiert. Gibt schon beim Stehen an der Luft Chlorwasserstoff ab.

3-Dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Trimethyl-m-benzbetain (s. u.) bis zum Schmelzen; man verseift den Methylester durch Kochen mit starken Säuren oder mit alkoh. Kali (GRIESS, *B.* **6**, 587). Aus 3-Amino-benzoesäure in alkal. Lösung durch wiederholte Behandlung mit Dimethylsulfat (CUMMING, *C.* **1906** II, 1007). — Nadeln. Triklin (ZINGEL, *J.* **1885**, 1454). F: 151°; schwer löslich in heißem Wasser (G.). 3-Dimethylamino-benzoesäure ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°: k_s: 8×10^{-6} (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung); k_b: $1,94\times10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat durch das salzsaure Salz) (C., *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 595, 599). Über die Abspaltung der Methylgruppen durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 858, 870.

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 270°; schwerer als Wasser und darin unlöslich; löslich in Säuren (GRIESS, *B.* **6**, 587). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,3\times10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 596, 599). Reagiert mit Methyljodid bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylester sofort unter Bildung von 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester-jodmethylat (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 411). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystallinisch. F: 175—177° (C.). — $C_{10}H_{13}O_2N + H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Schwefelsäure (G.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (G.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 3-Dimethylamino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) in Toluollösung bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid unter Erwärmung auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 172447; *C.* **1906** II, 472). — Schwer fest werdendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°.

3-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-m-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu der Lösung von 3-Amino-benzoesäure in 50%igem Methylalkohol 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. KOH, läßt die Lösung einige Tage stehen, während deren man, sobald die Lösung sauer reagiert, Kalilauge hinzugibt, bis 3 Mol.-Gew. Kalilauge verbraucht sind. Die Lösung wird dann zur Entfernung des größten Teiles des Methylalkohols genügend eingedampft, zur Fällung etwa gebildeter Mono- oder Dimethylamino-benzoesäure mit etwas Essigsäure versetzt, filtriert und aus dem Filtrat durch Salzsäure 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat ausgefällt (CUMMING, *Proceed. Roy. Soc. London, ser. A.* **78**, 108; vgl. GRIESS, *B.* **6**, 586). Das Chlorid (3-Dimethylamino-benzoesäure-chlormethylat) entsteht aus Trimethyl-m-benzbetain (s. u.) und konz. Salzsäure (C.). — Salze. $C_{10}H_{14}O_2N\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). Nicht zerfließlich; F: 192°; mäßig löslich in Wasser, kaum löslich in konz. Salzsäure (C.). — $C_{10}H_{14}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 180° (C.). — $C_{10}H_{14}O_2N\cdot I + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (G.). — $2C_{10}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.).

Anhydrid, 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-m-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O$ (N und O durch Bindungsstrich verbunden). *B.* Aus 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd (CUMMING, *Proceed. Roy. Soc. London, ser. A.* **78**, 109) oder Bleihydroxyd (GRIESS, *B.* **6**, 586; C.). — Nadeln mit 1 H_2O; zerfließt an der Luft; wird bei 105° wasserfrei (G.). Schmilzt wasserfrei bei 236,5—238° und geht dabei in 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester über; bei lang andauerndem Erwärmen findet diese Umwandlung schon bei 220° statt (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 595 Anm.; vgl. G.). Sehr leicht löslich in Alkohol,

unlöslich in Äther (G.). Basische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,4 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-m-benzbetain in 1 Mol.-Gew. Salzsäure) (C., *C.* **1906** II, 1008; *Ph. Ch.* **57**, 597, 599). Zerfällt in wäßr. Lösung bei der Einw. von Natriumamalgam unter Bildung von Trimethylamin und $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 81) (W., KAHN, *B.* **37**, 1858). — Schmeckt stark bitter (G.).

[3 - Dimethylamino - benzoesäure - methylester] - jodmethylat $C_{11}H_{16}O_2NI$ = $(CH_3)_3NI \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 411). — Nadeln. F: 220—221° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

3-Äthylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Diäthylamino-benzoesäure bei 2-stündigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Alkohol, Ätzkali und Äthyljodid; zur Trennung führt man das Gemisch der Mono- und Diäthylaminobenzoesäure in die salzsauren Salze über und krystallisiert diese aus warmer verdünnter Salzsäure um, wobei sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Monoäthylverbindung fast vollständig abscheidet, während das der Diäthylverbindung in Lösung bleibt (GRIESS, *B.* **5**, 1038). — Säulen oder Prismen. Schmilzt bei 112° zu einem gelblichen Öle, das bei höherer Temperatur fast unzersetzt flüchtig ist. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. In jedem Verhältnis in Alkohol und Äther löslich. Fast geschmacklos. — $Ba(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $C_9H_{11}O_2N$ + HCl. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

3-Diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Siehe im vorangehenden Artikel. — Säulen oder Prismen mit 2 Mol. H_2O. Schmilzt bei 90°; destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt (GRIESS, *B.* **5**, 1041). — $Ba(C_{11}H_{14}O_2N)_2 + 10H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verd. Salzsäure.

3-Isoamylamino-benzoesäure $C_{12}H_{17}O_2N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 335). — Amorphe Masse (aus Gasolin). Erweicht bei 47° und ist bei 54° völlig geschmolzen. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{17}O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Wasser). F: 257°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester; leicht löslich in Sodalösung und Natronlauge.

3-Diallylamino-benzoesäure $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 3-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Allyljodid (GRIESS, *B.* **5**, 1041). — Blättchen. F: 90°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther. — $C_{13}H_{15}O_2N + HCl + H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

3 - Pikrylamino - benzoesäure, 2'.4'.6' - Trinitro - diphenylamin - carbonsäure - (3) $C_{13}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Pikrylchlorid in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: 233—234°. Die alkal. Lösung ist tiefrot gefärbt.

3 - [2 - Nitro - benzylamino] - benzoesäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3592). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 170—171°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, leicht in heißem Eisessig. Liefert mit Zinn und Salzsäure 3-[Indazolyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3473). — $KC_{14}H_{11}O_4N_2$. Gelbe Krystallkrusten. Schmilzt gegen 160° unter Schäumen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3593). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Essigester.

3 - [3.5 - Dibrom - 2 - oxy - benzylamino] - benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt die konzentrierte essigsaure Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und 3-Amino-benzoesäure auf dem Wasserbade (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 196). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 167° (nicht ganz scharf). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol, Ligroin.

Methylester $C_{15}H_{13}O_3NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und 3-Amino-benzoesäure-methylester in Benzol (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 197). — Nadeln und Prismen (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 120—123°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Polymere 3-Methylenamino-benzoesäure $(C_8H_7O_2N)_x = (CH_2{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_x$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure in Eisessig mittels Monochlor-dimethylsulfat (Bd. I, S. 582) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1573). — Gelbbraunes Pulver (aus warmem Pyridin durch Äther). Wird bei 240° dunkel; zersetzt sich bei 260°. Löslich in heißem Methylalkohol, Alkohol und Amylalkohol, schwer löslich in Wasser und Formaldehydlösung; löslich in Säuren und Basen, löslich in konz. Salzsäure mit dunkelgelber Farbe.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzoesäure] $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Chloral und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 939). — Krystalle (aus Benzol). F: 240° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Chloroform.

[N.N'-Äthyliden-bis-(3-amino-benzoesäure)]-diamid $C_{16}H_{18}O_2N_4 = CH_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 3-Amino-benzamid mit einer wäßr. Acetaldehydlösung (SCHIFF, *A.* **218**, 186). — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol. Indifferent. Regeneriert beim Kochen mit Anilin 3-Amino-benzamid.

3-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-benzonitril, Chloral-[3-amino-benzonitril] $C_9H_7ON_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril in einem Gemisch von Gasolin und wenig Äther mit 1 Mol.-Gew. Chloral in Gasolin unter Eiskühlung (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 494). — Prismatische Krystalle (aus Gasolin + Äther). Schmilzt bei 102—103° (korr.) unter Bildung von N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] (s. u.), Chloral und Wasser. Wird schon beim Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln teilweise in N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] übergeführt.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] $C_{16}H_{11}N_4Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril und 1 Mol.-Gew. Chloral in siedendem Toluol (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 495). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat auf eine gerade über 100° liegende Temperatur (B., B.). Aus 3-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-benzonitril beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B., B.). — Nadeln oder Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 165—167° (korr.). Löslich in Essigester, Aceton, Chloroform, Alkoholen, Benzol, unlöslich in Petroläther, Wasser, Äther.

N.N'-[β.β.β-Tribrom-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] $C_{16}H_{11}N_4Br_3 = CBr_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Bromalhydrat auf eine gerade unterhalb 100° liegende Temperatur (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 496). — Krystallinisch. Verkohlt bei ca. 130°. Leicht löslich in kaltem Aceton, schwer in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther, Äther.

3-Äthylidenamino-benzoesäure $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der verdünnten wäßrigen Lösungen von 3-Amino-benzoesäure und Acetaldehyd (SCHIFF, *A.* **210**, 117). — Käsige Masse. Äußerst löslich in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter kochendem Wasser.

3-Isobutylidenamino-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Isobutyraldehyd in verdünnter wäßriger Lösung (SCHIFF, *A.* **210**, 118). — Nadeln. Schmilzt unter Rotfärbung bei 145—150°. Verbindet sich mit Basen. Wird von verdünnten Alkalien in der Kälte nicht zersetzt.

3-Isoamylidenamino-benzoesäure $C_{12}H_{15}O_2N = C_4H_9\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isovaleraldehyd und 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, *A.* **210**, 119). — Krystallflocken. Schmilzt gegen 130°.

3-[α-Oxy-benzylamino]-benzoesäure $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Benzalamino-benzoesäure beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure (1 Tl. vermischt mit 30 Tln. Wasser) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, verteilt in 10 Tln. Wasser (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3521). — Krystalle (aus Äther).

Verbindung aus 3-Amino-benzoesäure, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{14}H_{15}O_6NS$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer mit SO_2 gesättigten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, *A.* **210**, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien zerlegt.

3-Benzalamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* s. S. 394 im Artikel 3-[α-Oxy-benzylamino]-benzoesäure. — Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 119° (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3522).

N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\overset{}{\underset{O}{—}}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4194.

1 oder 5 - Phenylimino - 5 oder 1 - [3 - carboxy - phenylimino] - pentanon - (2) $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung in Bd. XII, S. 211, Zeile 14 von unten). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824. — *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Furfurol in eine wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Anilin (SCHIFF, *A.* **239**, 361). — Dunkelrotgrüne Blättchen mit 1 H_2O; löst sich sehr leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol (SCH.).

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-[3-carboxy-anil], Bindon-mono-[3-carboxy-anil] $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\CH_2\end{smallmatrix}>C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\CH\end{smallmatrix}>C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von W. WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50** [1917], 189. — *B.* Aus Anhydro-bis-[α-γ-diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) und 3-Amino-benzoesäure in Eisessiglösung (LIEBERMANN, *B.* **30**, 3144). — In Alkalien mit roter Farbe löslich (L.).

3-Salicylalamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Helicin-[3-carboxy-anil] (Syst. No. 4776) mit Emulsinlösung bei 40—45° (SCHIFF, *A.* **210**, 114). Beim Versetzen einer 60° warmen, 5—8%igen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit einer warmen, wäßrigen Salicylaldehydlösung (SCH.). — Gelbliche Nadeln. F: 190°. Äußerst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

Amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzamid (SCHIFF, *A.* **218**, 188). — Gelbliche Nadeln. F: 186°. Reichlich löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — Zerfällt bei längerem Kochen größtenteils in 3-Amino-benzamid und Salicylaldehyd.

Verbindung $C_{35}H_{26}O_3N_4$. *B.* Bei 1—1½-stdg. Kochen von 3-Salicylalamino-benzamid mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* **218**, 188). — Krystallisiert aus einem Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absol. Alkohol in gelblichen Schuppen. Nicht unzersetzt schmelzbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Phenol.

Verbindung $C_{39}H_{32}O_6N_4$. *B.* Bei 1-tägigem Kochen der Verbindung $C_{35}H_{26}O_3N_4$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; man destilliert das überschüssige Essigsäureanhydrid ab und krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um (SCHIFF, *A.* **218**, 189). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak die Verbindung $C_{35}H_{26}O_3N_4$ zurück.

1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-penten-(2)-ol-(2), Oxy-glutaconaldehyd-anil-[3-carboxy-anil] $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Vgl. oben den Artikel 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-pentanon-(2).

3-Formamino-benzoesäure $C_8H_7O_3N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Formamid bei 120—150° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 556; *A.* **232**, 147). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 225°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes in Ameisensäure und Anhydridisierungsprodukte der 3-Amino-benzoesäure.

3-Formamino-benzonitril $C_8H_6ON_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und Ameisensäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 472). — Nadeln (aus Wasser). F: 150,5—151° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester und Aceton, löslich in Wasser, Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

3-[Formyl-(2-nitro-benzyl)-amino]-benzoesäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CHO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (S. 393) mit Ameisensäure (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3594). — Prismen (aus Eisessig). F: 195°. Schwer löslich.

3-Acetamino-benzoesäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Eisessig auf 160° (FOSTER, *A.* **117**, 165). Aus 3-Amino-benzoesäure beim Verschmelzen mit Acetamid, oder weniger gut beim Erhitzen mit Essigester auf 150° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 557; *A.* **232**, 148). Durch Übergießen von 3-Amino-benzoesäure mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 113). Beim Schütteln einer konz. Lösung von 3-amino-benzoesaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 484). Aus 3-amino-benzoesaurem Zink mit Acetylchlorid bei 100° (F., *A.* **117**, 166). Aus Acet-m-toluidid (Bd. XII, S. 860) bei der Oxydation in wäßr. Lösung mit Calciumpermanganat bei 95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1801). Entsteht auch bei der Verfütterung von Acet-m-toluidid an Kaninchen im Organismus und findet sich dann im Harn (JAFFÉ, HILBERT, *H.* **12**, 315). Findet sich auch nach Verfütterung von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) an Kaninchen in deren Harn (COHN, *H.* **17**, 287; **18**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 248° (PA.). Sublimierbar (F.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,5\times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 263). — Mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) entsteht vorwiegend 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure, das 4-Nitro-derivat bildet sich gleichzeitig in kleinen, das 5-Nitro-derivat nur in sehr kleinen Mengen, die 6-Nitro-Verbindung anscheinend gar nicht (SCHILLING, *B.* **34**, 904; vgl. KAISER, *B.* **18**, 2946). Wird beim Kochen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Säuren nicht zerlegt (F.). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure im Druckrohr in Essigsäure und 3-Amino-benzoesäure (F.). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure werden Essigsäure, Essigester, 3-Amino-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure-äthylester erhalten (F.). — $NaC_9H_8O_3N$ (bei 120°) (F.). — $AgC_9H_8O_3N$ (J., H.). Nadeln (aus Wasser) (C.). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$ (F.). Nadeln und Prismen (C.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (J., H.). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser (F.).

3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des in der 8-fachen Menge Benzol gelösten 3-Amino-benzoesäure-methylesters mit einem geringen Überschuß von Chloracetylchlorid (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 156; EINHORN, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Braune Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 98—99°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester (E., O.).

3-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[3-acet-amino-benzoat] $C_{19}H_{19}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Eugenol-[3-amino-benzoat] und Essigsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* **1908** I, 185). — Platten (aus Methylalkohol). F: 102°.

3-Acetamino-benzamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkal. Wasserstoffperoxydlösung auf 3-Acetamino-benzonitril (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 476). — Nadeln (aus Wasser). F: 216—216,5°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

3-Acetamino-benzonitril $C_9H_8ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und Essigsäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 473). — Nadeln (aus Wasser). F: 130,5—131° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Wasser, Benzol, schwer in heißem Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

3-[Acetyl-(2-nitro-benzyl)-amino]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (S. 393) und Essigsäureanhydrid (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3594). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3-[Acetyl-(3.5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit 3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) in Alkohol (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 195). — Würfel (aus Eisessig). F: 211—213°. Mäßig löslich in Eisessig, Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther.

Methylester $C_{17}H_{15}O_4NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol und 3-Amino-benzoesäure-methylester in siedender alkoholischer Lösung (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 196). Aus 3-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl-amino]-benzoesäure-methylester (S. 393) und Essigsäureanhydrid (AU., U.). — Nadeln (aus

Methylalkohol). F: 117—119°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin.

3-Propionylamino-benzonitril $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Propionsäureanhydrid und 3-Amino-benzonitril (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 473). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 83,5—84° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, löslich in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther.

3-Butyrylamino-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure durch Kochen mit Buttersäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* **15**, 558; *A.* **232**, 148). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°.

Nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und Buttersäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 474). — Plättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 72,5—73,5° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

3 - Isobutyrylamino - benzonitril $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B* Aus 3-Amino-benzonitril und Isobuttersäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 474). —. Platten (aus verd. Alkohol). F: 101° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Essigester, Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

3 - Isovalerylamino - benzonitril $C_{12}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und Isovaleriansäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 475). — Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

3-Önanthoylamino-benzoesäure $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure bei 8-stdg. Kochen mit Önanthsäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* **15**, 559; *A.* **232**, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in siedendem Wasser.

3-Benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoylchlorid und 3-amino-benzoesaurem Silber (CAHOURS, *A.* **103**, 90) oder 3-amino-benzoesaurem Zink (FOSTER, *A.* **117**, 172). Neben anderen Produkten aus 3-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzamid auf 180—190° oder mit Benzoesäureester bis zum beginnenden Sieden oder mit 1 Mol.-Gew. Benzanilid auf 230° (PELLIZZARI, *G.* 15, 559, 563; *A.* **232**, 150). — Prismen (aus Alkohol); F: 248°; leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther (P.). — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$ (bei 120°). Krusten. Leicht löslich in Wasser (P.).

3-[3-Nitro-benzamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid (s. u.) und Natronlauge (SCHULZE, *A.* **251**, 169). — Krystallpulver. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Phenol.

3-Benzamino-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 277). — Krystalle. F: 114°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther.

[3-Benzamino-benzoesäure]-anilid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzanilid auf 230°, neben 3-Benzamino-benzoesäure und Anilin (PELLIZZARI, *G.* **15**, 564; *A.* **232**, 151). Aus 3-Benzamino-benzoesäure durch Kochen mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* **15**, 564; *A.* **232**, 151). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 225°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-benzamid und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Xylol (SCHULZE, *A.* **251**, 167). — Krystallpulver. F: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Wasser und in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Phenol.

3 - Benzamino - benzonitril $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und Benzoylchlorid in Alkohol auf Zusatz von etwas Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 477). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 141,5—142° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Methylalkohol, Alkohol, Benzol, schwer in heißem Wasser, Äther, Petroläther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3-[3-Nitro-benzamino]-benzonitril $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Soda oder besser in Pyridinlösung (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 477). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196,5—197° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Methylalkohol, Äthylakohol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform. Petroläther.

3-[4-Nitro-benzamino]-benzonitril $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Soda oder besser in Pyridinlösung (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 478). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251° (korr.). Löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform.

3-Cinnamoylamino-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 20 g Zimtsäurechlorid und 33 g 3-Amino-benzoesäure beim Verreiben und Erwärmen (REINICKE, *A.* **341**, 95). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

[3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_5N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen wasserfreier Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure auf 180° (GRIESS, *B.* **18**, 2412 Anm.). Beim Kochen des Bariumsalzes des Oxalsäurenitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidins] (S. 399) mit Wasser (G., *B.* **18**, 2412). — *Darst.* Man erhitzt 7 Tle. 3-Amino-benzoesäure mit 6 Tln. entwässerter Oxalsäure $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stdn. auf 150—155°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser um (SCHIFF, *A.* **232**, 142). — Blättchen (aus Wasser). Scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren (SCH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Äther (G.). — Wandelt sich bei 210° in Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3') (s. u.) um (G.). Mit Alkohol und Salzsäure entstehen Oxalsäure-diäthylester und 3-Amino-benzoesäure-äthylester (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin erst Oxanilid-carbonsäure-(3) (s. u.), dann Oxanilid-carbonsäure-(3)-anilid (S. 400) und schließlich Oxanilid (Bd. XII, S. 284) und [3-Amino-benzoesäure]-anilid (S. 390) (SCH.). — $BaC_9H_5O_5N + 2H_2O$ (G.).

3-Äthoxalylamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-diäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und Alkohol (SCHIFF, *A.* **232**, 131). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Bildung von Oxalsäure-diäthylester und Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3') (s. u.).

[3-Carboxy-phenyl]-oxamid $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) mit Wasser (GRIESS, *B.* **18**, 2411). Durch Erhitzen von Oxamidsäure-äthylester (Bd. II, S. 544) mit 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, *A.* **232**, 133). Das Ammoniumsalz scheidet sich aus bei 12-stdg. Stehen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (SCHIFF). — Schuppen (aus sehr viel Alkohol). Wenig oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G.). — Gibt beim Erhitzen auf 160—170° Oxamid und Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3') (s. u.) (SCH.). — $NH_4C_9H_7O_4N_2$ (SCH.). — $AgC_9H_7O_4N_2$ (SCH.). — $Ba(C_9H_7O_4N_2)_2 + 5H_2O$ (G.).

N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) oder von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) in kochendem Anilin (SCHIFF, *A.* **232**, 135). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 300—305° unter teilweiser Zersetzung.

N.N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{16}H_{12}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) (SCHIFF, *A.* **232**, 137). Beim Erhitzen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) auf 210° (GRIESS, *B.* **18**, 2412). Beim Erhitzen von Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3) mit 3-Amino-benzoesäure (SCH., *A.* **232**, 138). Bei längerem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxalsäure-diäthylester (SCH., *A.* **232**, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen (SCH., *G.* **14**, 227; *B.* **17**, 402). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser (G.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (SCH.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure zerlegt (SCH.).

3-Cyanformamino-benzoesäure, Oxalsäure-[3-carboxy-anilid]-nitril, Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3) $C_9H_6O_3N_2 = NC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte Lösung von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) in verd. Salzsäure (GRIESS, *B.* **18**, 2415). — Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure, Blausäure und Carbanilid-dicarbonsäure-(3.3') (S. 403). Liefert mit wäßr. Ammoniak 3-Ureido-benzoesäure und Blausäure.

Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] $C_9H_9O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei einmonatigem Stehen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 403) mit verd. Salzsäure (GRIESS, *B.* **18**, 2411). — Säulen oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Ammoniak und [3-Carboxy-phenyl]-oxamid (s. o.). — $C_9H_9O_3N_3 + HCl + AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin], [3-Carboxy-phenyl]-cyanformamidin $C_9H_7O_2N_3$ = NC·C(:NH)·NH·C_6H_4·CO_2H bezw. NC·C(NH_2):N·C_6H_4·CO_2H. *B.* Neben Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) bei der Einw. von Dicyan (Bd. II, S. 549) auf eine wäßr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure; man trennt durch Ausziehen des erhaltenen Niederschlages mit kalter verdünnter Salzsäure, in der sich nur das Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] löst (Griess, *B.* **11**, 1985). — Elliptische Blättchen mit $^1/_3$ H_2O (Griess, *B.* **11**, 1986). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt (G., *B.* **11**, 1986). Leicht und unzersetzt löslich in kochendem Alkohol (G., *B.* **11**, 1986). Reagiert gegen Lackmus sauer (G., *B.* **11**, 1986). Verbindet sich mit Basen und Säuren (G., *B.* **11**, 1986). — Salpetrige Säure erzeugt Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3) (S. 398) (G., *B.* **18**, 2415). Wird von kalten, verdünnten Säuren langsam in Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 398) übergeführt (G., *B.* **18**, 2411). Das Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (S. 398); daneben entsteht N-[3-Carboxy-phenyl]-oxamid (S. 398) (G., *B.* **18**, 2412). Addiert Dimethylamin unter Bildung von Oxalsäure-[N.N-dimethyl-amidin]-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) (G., *B.* **18**, 2413). Liefert beim Erhitzen mit Anilin N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) und HCN (G., *B.* **16**, 336). Analog verläuft die Reaktion mit p-Phenylendiamin unter Bildung von N-[4-Amino-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) (Gr., *B.* **16**, 338). Mit o-Phenylendiamin entsteht dagegen eine Verbindung $C_{14}H_{12}ON_4$ (s. u.) (G., *B.* **18**, 2414).

Verbindung $C_{14}H_{12}ON_4$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] mit o-Phenylendiamin (Griess, *B.* **18**, 2414). — Sechsseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Alkalien. — Ba($C_{14}H_{11}ON_4$)$_2$.

Oxalsäure-[N.N-dimethyl-amidin]-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] $C_{11}H_{14}O_2N_4$ = $(CH_3)_2N$·C(:NH)·C(:NH)·NH·C_6H_4·CO_2H bezw. $(CH_3)_2N$·C(:NH)·C(NH_2):N·C_6H_4·CO_2H. *B.* Bei 4—6-tägigem Stehen von 1 Tl. Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. o.) mit 8 Tln. 10%iger Dimethylaminlösung (Griess, *B.* **18**, 2413). — Sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Sodalösung in [3-Carboxy-phenyl]-oxamid (S. 398), Ammoniak und Dimethylamin. — $C_{11}H_{14}O_2N_4$ + HCl.

Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = [—C(:NH)·NH·C_6H_4·CO_2H]$_2$ bezw. [—C(NH_2):N·C_6H_4·CO_2H]$_2$. Zur Zusammensetzung vgl. Griess, *B.* **16**, 336 Anm. Zur Konstitution vgl. E. Fischer, *B.* **24** Ref., 1072. — *B.* Neben N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) und O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) bei der Einw. von Dicyan auf eine kalte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure (Griess, Leibius, *A.* **113**, 332; G., *Z.* **1867**, 534; *B.* **11**, 1987). Neben Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. o.) bei der Einw. von Dicyan auf eine wäßr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1985). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther (G., L., *A.* **113**, 333). — Zerfällt bei der Destillation in Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyanammonium und 3-Amino-benzonitril (G., *B.* **1**, 191; vgl. Hofmann, *B.* **1**, 194). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 130° in NH_3, 3-Amino-benzoesäure und Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (G., *B.* **16**, 336 Anm.). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404); daneben werden etwas Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure gebildet (G., *B.* **1**, 192; **3**, 703; vgl. G., *B.* **16**, 336 Anm.).

Oxalsäure-[3-carboxy-anilid]-amidoxim, Oxanilsäureamidoxim-carbonsäure-(3) $C_9H_9O_4N_3$ = HO·NH·C(:NH)·CO·NH·C_6H_4·CO_2H bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Auflösen von Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3) (S. 398) in 1 Mol.-Gew. wäßr. Hydroxylamin (Griess, *B.* **18**, 2416). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — Ba($C_9H_8O_4N_3$)$_2$ + 4H_2O.

N.N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Bis-[3-carbomethoxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = [—CO·NH·C_6H_4·CO_2·CH_3]$_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-methylester mit Oxalsäure über freier Flamme (v. Pechmann, Ansel, *B.* **33**, 617). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 236°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1.3-Bis-[3-carbomethoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-methylen-imidazoltetrahydrid

OC·N(C_6H_4·CO_2·CH_3)\
| >C:CH_2 (Syst. No. 3588) übergeführt.\
OC·N(C_6H_4·CO_2·CH_3)/

3-Äthoxalylamino-benzamid, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = C_2H_5·O_2C·CO·NH·C_6H_4·CO·NH_2. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und 3-Amino-benzamid (Schiff, *A.* **232**, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5°. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Oxalsäurediäthylester und Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3')-diamid (S. 400).

[3-Äthoxalylamino-benzoesäure]-anilid, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid $C_{17}H_{16}O_4N_2$ = C_2H_5·O_2C·CO·NH·C_6H_4·CO·NH·C_6H_5. *B.* Bei kurzem Erhitzen von [3-Amino-benzoesäure]-anilid mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester

bis nahe zum Sieden (SCHIFF, *A.* **232**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

[N.N'-Oxalyl-bis-(3-amino-benzoesäure)]-monoamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3')-monoamid $C_{16}H_{13}O_5N_3$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (S. 398) mit 3-Amino-benzamid auf 105—110° (SCHIFF, *A.* **232**, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Kaum löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkalien.

[N.N'-Oxalyl-bis-(3-amino-benzoesäure)]-diamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3.3')-diamid $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = $[-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-amid (S. 399) über den Schmelzpunkt oder Erhitzen desselben mit 3-Amino-benzamid (SCHIFF, *A.* **232**, 139). — Kaum krystallinisches, nicht schmelzbares Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

[3-Anilinoformyl-phenyl]-oxamid $C_{15}H_{13}O_3N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid (S. 399) und alkoh. Ammoniak (SCHIFF, *A.* **232**, 137). — Krystalle.

Oxanilid-carbonsäure-(3)-anilid $C_{21}H_{17}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (S. 398), Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (S. 398) oder Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid (S. 399) mit Anilin (SCHIFF, *A.* **232**, 137). — Nadeln. F: 290—295°.

3-Äthoxalylamino-benzonitril, [3-Cyan-phenyl]-oxamidsäure-äthylester, 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 6 g 3-Amino-benzonitril und 8 g Oxalsäurediäthylester im siedenden Wasserbade (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—148,5° (korr.). Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, Äther, unlöslich in Petroläther.

[3-Cyan-phenyl]-oxamid $C_9H_7O_2N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 485). — Schuppen (aus Alkohol). F: 245—246° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform.

N-Phenyl-N'-[3-cyan-phenyl]-oxamid, 3-Cyan-oxanilid $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) in Anilin bei Gegenwart von etwas entwässertem Zinkchlorid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 486). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther, Äther, Wasser.

N.N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzonitril], N.N'-Bis-[3-cyan-phenyl]-oxamid, 3.3'-Dicyan-oxanilid $C_{16}H_{10}O_2N_4$ = $[-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) oder von [3-Cyan-phenyl]-oxamid (s. o.) über den Schmelzpunkt (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 487). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Amino-benzonitril und 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester bei Gegenwart von etwas entwässertem Zinkchlorid (B., B.). — Krystallpulver (aus Anilin oder Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in heißem Eisessig, Anilin, Amylalkohol, schwer löslich in heißem Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther, Petroläther.

N-[3-Carboxy-phenyl]-malonamidsäureäthylester, Malonanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_5N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Malonanilid-dicarbonsäure-(3.3') beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und etwas Alkohol (SCHIFF, *A.* **232**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 172—173° unter Bildung von Malonester und Malonanilid-dicarbonsäure-(3.3').

N.N'-Malonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{17}H_{14}O_6N_2$ = $CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. Entsteht quantitativ beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Malonsäurediäthylester auf 165—170° (v. POLLACK, *M.* **26**, 328). — Krystallpulver. Zersetzungspunkt 258—259° (v. P.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (SCHIFF, *A.* **232**, 144).

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_5N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid $\begin{matrix} H_2C \cdot CO \\ | \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3201) mit Wasser oder schneller mit Baryt oder Ammoniak (MURETOW, Ж. **4**, 297, 298). Beim Kochen von [Succinanilsäureäthylester]-carbonsäure-(3) (S. 401) mit Barytwasser (PELLIZZARI, *G.* **15**, 549; *A.* **232**, 146). —

Blättchen. Geht beim Erhitzen in N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid über (M.). Kaum löslich in Äther (P.), ziemlich schwer in Wasser (M.), löslich in Alkohol und Essigsäure (P.). — $BaC_{11}H_9O_5N + 1^1/_2 H_2O$. Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser (M.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt und enthält dann nur $^1/_2$ H_2O (M.).

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäureäthylester, Succinanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und Alkohol, neben Succinanilid-dicarbonsäure-(3.3') (PELLIZZARI, *G.* **15**, 548; *A.* **232**, 146). — Blätter (aus Wasser). F: 174°. Löslich in Alkohol.

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Succinanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (P., *G.* **15**, 548). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218—219°.

N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-succinamid, Succinanilid-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Succinanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3) mit Anilin (P., *G.* **15**, 549; *A.* **232**, 146). — Krystalle. F: 252°.

N.N'-Succinyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-succinamid, Succinanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Bernsteinsäure auf 200°; man trennt durch siedenden verdünnten Alkohol, in welchem die Succinanilid-dicarbonsäure-(3.3') unlöslich ist; zur Reinigung löst man die Säure in Barytwasser in der Kälte, fällt mit Kohlensäure, kocht, filtriert und versetzt die kochendheiße Lösung des Bariumsalzes mit Salzsäure (MURETOW, *Ж.* **4**, 295). Neben N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäureäthylester (s. o.) bei 2-tägigem Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 20 ccm Bernsteinsäure-diäthylester und 10 ccm Alkohol; man trennt durch Kochen mit Alkohol, wobei die Succinanilid-dicarbonsäure-(3.3') ungelöst bleibt (PELLIZZARI, *G.* **15**, 547; *A.* **232**, 146). Beim Erhitzen von N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid mit 3-Amino-benzoesäure auf 200° (M., *Ж.* **4**, 299). Entsteht aus N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid auch beim Behandeln in gewöhnlichem wasserhaltigem Alkohol mit Chlorwasserstoff (M., *Ж.* **4**, 302). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 300° (P.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (M.). Löst sich in Alkalien (M.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure und 3-Amino-benzoesäure (M.). Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung (M.). — $CaC_{18}H_{14}O_6N_2 + 7 H_2O$. Warzen. 1 Tl. löst sich in 492 Tln. kaltem Wasser (M.). — $BaC_{18}H_{14}O_6N_2 + 5 H_2O$. Nadeln (M.).

Succinanilsäure-[carbonsäure-(3)-amid] $C_{11}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von alkal. Wasserstoffperoxydlösung auf N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 492). — Nadeln. F: 203—205° (korr.). Löslich in heißem Wasser, heißem Methylalkohol, heißem Äthylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther, Äther. — $AgC_{11}H_{11}O_4N_2$. Krystalle.

[3-Cyan-phenyl]-succinamidsäure, 3-Cyan-succinanilsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von 3-Amino-benzonitril auf eine konz. Lösung von Bernsteinsäureanhydrid in Chloroform (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 489). — Schuppen (aus Wasser). F: 132—133° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. — $AgC_{11}H_9O_3N_2$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_9O_3N_2)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 3-Cyan-succinanilsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 490). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 88—89°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3-Cyan-succinanilsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 490). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—84,5°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Chlorid $C_{11}H_9O_2N_2Cl = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Cyan-succinanilsäure und Phosphorpentachlorid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 491). — Nadeln. F: 80°. — Geht wenig oberhalb des Schmelzpunktes unter Abgabe von Chlorwasserstoff in N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) über.

Amid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Cyan-succinanilsäureester (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 490). — Platten (aus Wasser). F: 184° (korr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Petroläther,

Äther, Chloroform, Benzol. — Geht wenig oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung von Ammoniak in N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) über.

Sebacinsäure-mono-[3-carboxy-anilid] $C_{17}H_{23}O_5N = HO_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] aus Sebacinsäure und 3-Amino-benzoesäure bei 170° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 552). Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid] (s. u.) entsteht neben Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] (s. u.) bei 2-tägigem Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 30 ccm Sebacinsäure-diäthylester und 10 ccm Alkohol; beim Erkalten krystallisiert Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] aus, während Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid] gelöst bleibt; man verseift den Ester mit Barytwasser und zersetzt das erhaltene Bariumsalz mit Salzsäure (P., *G.* **15**, 550, 552). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 192—193°.

Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid] $C_{19}H_{27}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Schuppen (aus Alkohol). F: 146° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 551; *A.* **232**, 146). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° Sebacinsäure-diamid (Bd. II, S. 720) und das Ammoniumsalz der 3-Amino-benzoesäure, beim Erhitzen mit Anilin Sebacinsäure-dianilid (Bd. XII, S. 304) und 3-Amino-benzoesäure-anilid (S. 390) (P.). — $Ba(C_{19}H_{26}O_5N)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] $C_{24}H_{28}O_6N_2 = [-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* s. im Artikel Sebacinsäure-mono-[3-carboxy-anilid]. — Pulver. F: 275°; wenig löslich in Lösungsmitteln (PELLIZZARI, *G.* **15**, 551; *A.* **232**, 146). — $BaC_{24}H_{26}O_6N_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

N.N'-Phthalyl-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-phthalamid $C_{26}H_{24}O_6N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester und Phthalylchlorid in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorids (LIMPRICHT, *A.* **303**, 278). — Flockiger Niederschlag. F: 191°. Wenig löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

b) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

3-Carbäthoxyamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-urethan, Carbanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (GRIESS, *B.* **9**, 797). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf eine Lösung von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) in verd. Salzsäure (G.). — Blättchen (aus Wasser). F: 189° (G.). Schwer löslich in heißem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther (G.). — Zersetzt sich, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Bildung von Kohlendioxyd, Alkohol, 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester (S. 406) und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (WACHENDORFF, *B.* **11**, 701). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in 3-Amino-benzoesäure, Alkohol und Kohlendioxyd (G.). Analog entstehen beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° 3-Amino-benzoesäure, Alkohol und Harnstoff (W.). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Krystallinischer Niederschlag (G.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.).

3-Ureido-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden wäßrigen Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, Ж. **1**, 39; *A.* **153**, 84). Beim Eintragen von 3-Amino-benzoesäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* **2**, 47). Beim Erwärmen von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) mit Säuren oder Alkalien (GRIESS, *Z.* **1866**, 35; **1867**, 535; **1868**, 389). Beim Kochen von 3-Guanidino-benzoesäure (S. 404) mit Baryt (GRIESS, *B.* **3**, 704; **7**, 575). Beim Eindampfen von 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404) mit verd. Salzsäure (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2117). Beim Versetzen von 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) mit verdünntem wäßrigem Ammoniak (GRIESS, *B.* **18**, 2415). In den Organismus eingeführte 3-Amino-benzoesäure findet sich im Harn zum Teil als 3-Ureido-benzoesäure wieder (SALKOWSKI, *H.* **7**, 113; COHN, *H.* **17**, 292). — *Darst.* Man versetzt eine kalte wäßrige Lösung von salzsaurer 3-Amino-benzoesäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den ausgeschiedenen Niederchlag mit Tierkohle (MENSCHUTKIN). Man reinigt die Säure durch Überführung in das Ammoniumsalz (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 321). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. Verliert das Wasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100° (M.). Schmilzt wasserfrei bei 265° (COHN), 269—270° (Zers.) (Z., H.). 1 Tl. löst sich in 98,5 Tln. Wasser von 100°, sehr wenig löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur (M.). 1 Tl. wasserfreie Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 786 Tln. Äther, und in 139 Tln. 96%igem Alkohol, schwer löslich auch in heißem Alkohol (I. TR., *B.* **15**, 2123). Ziemlich löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol und Benzin (Z., H.). — Zersetzt sich

bei 200° in Harnstoff und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (s. u.) (GRIESS, *Z.* **1868**, 650; I. TR., *B.* **15**, 2125). Letzterer entsteht auch bei längerem Kochen des Bariumsalzes mit Wasser (Z., H.). Zerfällt bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd in 3-Amino-benzonitril, Kohlendioxyd und Wasser (G., *B.* **8**, 861). Spaltet sich beim Kochen mit Kalilauge in 3-Amino-benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (M.). — $NH_4C_8H_7O_3N_2 + H_2O$ (?) (M.). Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Z., H.). — $KC_8H_7O_3N_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle (M.). — $AgC_8H_7O_3N_2$. Krystallinisch (G., *Z.* **1866**, 36; **1868**, 391 Anm.; M.). — $Ca(C_8H_7O_3N_2)_2 + 4 H_2O$. Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt; verliert das Wasser bei 100°; leicht löslich in Wasser (M.). — $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2 + 4(?)H_2O$. Körnige Krystalle (aus Wasser) (G., *Z.* **1866**, 35; **1868**, 390 Anm.; Z., H.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Z., H.). — $Pb(C_8H_7O_3N_2)_2 + 2 H_2O$. Krystallinische Flocken (aus siedendem Wasser). Schmilzt in kochendem Wasser und ist dann in Wasser sehr wenig löslich (Bildung eines basischen Salzes?) (M.; I. TR., *B.* **15**, 2124).

3-[ω-Methyl-ureido]-benzoesäure, N-Methyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) und wäßr. Methylaminlösung (GRIESS, *B.* **18**, 2415). — Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

3-[ω-Äthyl-ureido]-benzoesäure, N-Äthyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 454). — Nadeln (aus siedendem Wasser oder siedendem verdünnten Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther und kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem Alkohol. Wird von siedender konzentrierter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit sehr konz. Kalilauge. — $AgC_{10}H_{11}O_3N_2$. Blättchen. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3N_2)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) im geschlossenen Rohr bei 100° (KÜHN, *B.* **17**, 2882). — *Darst.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-amino-benzoesaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat unter Vermeidung von starker Erwärmung; man fällt mit Schwefelsäure (PAAL, *B.* **27**, 975, 979). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270° (K.), 264° (P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Alkalien (K.).

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) auf 200° oder bei wiederholtem Eindampfen der wäßr. Lösung ihres Bariumsalzes (GRIESS, *Z.* **1868**, 390, 650). Beim Erhitzen von 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) mit Wasser (GRIESS, *B.* **18**, 2415). Beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von 3-Ureido-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure auf 175° (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2128). Beim Hinzufügen von Kalilauge oder Sodalösung zu einer siedenden wäßrigen Suspension von N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) und Quecksilberoxyd (GRIESS, *A.* **172**, 170). Beim Erhitzen von [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, *B.* **11**, 701). Beim Einleiten von Phosgen (Bd. III, S. 13) in eine Suspension von 3-Amino-benzoesäure in Benzol (SARAUW, *B.* **15**, 43). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in geschmolzene 3-Amino-benzoesäure, neben anderen Produkten (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2117). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure einige Stunden lang auf 130°, wäscht das Produkt mit Wasser und Alkohol, löst es dann in Ammoniak und fällt durch Bariumchlorid das Bariumsalz des N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoffs (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2128). Zur Reinigung ist auch die Darstellung des Ammoniumsalzes gut geeignet (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 323). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (GRIESS, *Z.* **1868**, 390) und Benzol (SA., *B.* **15**, 44). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser (Z., H.). — $Ag_2C_{15}H_{10}O_5N_2$. Niederschlag (SA., *B.* **15**, 44). — $BaC_{15}H_{10}O_5N_2 + 3 H_2O$. Blättchen (GRIESS, *A.* **172**, 170; MENSCHUTKIN, Ж. **1**, 47; *A.* **153**, 94; I. TRAUBE, *B.* **15**, 2126). — $PbC_{15}H_{10}O_5N_2$. Niederschlag (SA., *B.* **15**, 44).

3-[ω-(β-Amino-äthyl)-ureido]-benzoesäure, N-[β-Amino-äthyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) und Äthylendiamin (GRIESS, *B.* **18**, 2416). — Säulen und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Soda, leicht in heißem Wasser, sowie in Kalilauge und Ammoniak. — $C_{10}H_{13}O_3N_3 + HCl + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle.

O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung vgl.

GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 296. Zur Konstitution vgl. G., *B.* 8, 323; 9, 796; 11, 1987, 2180. — *B.* Man sättigt eine kalte alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Dicyan (Bd. II, S. 549), filtriert das zunächst sich ausscheidende Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) ab und überläßt die Mutterlauge desselben mehrere Wochen sich selbst; hierbei scheidet sich ein Gemisch von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) aus; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser, in welchem O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff schwerer löslich ist (GRIESS, *Z.* 1867, 534). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit $1^1/_2$ H_2O; das Krystallwasser entweicht im Vakuum über Schwefelsäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 296). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (G., *Z.* 1867, 535). — Geht beim vorsichtigen Schmelzen in den isomeren 3-Ureido-benzoesäure-äthylester (S. 406) über; bei längerem Schmelzen entsteht N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (S. 406) (G., *J. pr.* [2] 4, 297). Löst sich leicht in kalten verdünnten Säuren und in Alkalien, zerfällt beim Erwärmen mit ihnen in Alkohol und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (G., *Z.* 1867, 535; 1868, 389). Wird durch Stehen mit konz. Ammoniak in 3-Guanidino-benzoesäure (s. u.) übergeführt (G., *B.* 8, 323). Mit salpetriger Säure entsteht [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) (G., *B.* 9, 796). — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen (G., *Z.* 1867, 535).

3-Cyanamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-cyanamid $C_8H_6O_2N_2 = NC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine kalte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure; man gießt die Lösung sofort nach Beendigung der Reaktion in viel Wasser (I. TRAUBE, *B.* 15, 2113). Beim Kochen von 3-Thioureido-benzoesäure (S. 405) mit ammoniakalischer Silberlösung (I. T., *B.* 15, 2118). — Nadeln. Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $^1/_2$ H_2O, das bei 95—115° entweicht. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, in heißem Chloroform und in Äther, leicht in heißem Alkohol. Unverändert löslich in Lösungen von Alkalien und Erdalkalien. Beim Fällen von 3-cyanamino-benzoesaurem Natrium mit $CuSO_4$ entsteht ein brauner, aus den Salzen $Cu(C_8H_5O_2N_2)_2$ und $CuC_8H_4O_2N_2$ bestehender Niederschlag. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° allmählich, beim Erhitzen auf 210—220° schnell unter Entwicklung von Cyansäure und Bildung amorpher Produkte. 3-Cyanamino-benzoesäure zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit konz. Natronlauge; beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140° entstehen 3-Amino-benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. Erhitzt man aber eine wäßr. Lösung von 3-cyanamino-benzoesaurem Barium einige Tage auf dem Wasserbade, so entweicht NH_3 und es entsteht eine krystallisierte Säure $C_{24}H_{17}O_7N_5$(?), die sich leicht in Alkohol und Äther und ziemlich leicht in Wasser löst. 3-Cyanamino-benzoesäure gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Ureido-benzoesäure (S. 402). Bei 1-tägigem Stehen einer Lösung von 3-Cyanamino-benzoesäure in Schwefelammonium entsteht 3-Thioureido-benzoesäure. 3-Cyanamino-benzoesäure verbindet sich mit Anilin zu N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405).

3-Guanidino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (Benzglykocyamin) $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $(H_2N)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin)] (S. 399) mit ziemlich konz. Kalilauge (GRIESS, *B.* 1, 192; 3, 703; 16, 336 Anm.). Bildet sich bei 2-monatigem Stehen einer mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure (GRIESS, *B.* 7, 575). Bei mehrwöchigem Stehen eines Gemenges von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) mit konz. Ammoniak (GRIESS, *B.* 8, 323). — Vierseitige Tafeln (aus Wasser). Enthält 1 H_2O, das bei 120° entweicht (G., *B.* 1, 193). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther (G., *B.* 1, 193). Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure (G., *B.* 1, 193). Löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar (G., *B.* 1, 193). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Ureido-benzoesäure, 3-Amino-benzoesäure, Harnstoff und Ammoniak (G., *B.* 3, 704). — $C_8H_9O_2N_3 + HCl$. Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (G., *B.* 1, 193). — $2C_8H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Spieße. Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (G., *B.* 1, 193).

3-[ω-Methyl-guanidino]-benzoesäure, N-Methyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (β-Benzkreatin) $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) und konzentrierter wäßriger Methylaminlösung in der Kälte (GRIESS, *B.* 8, 325). — Blättchen. Schmeckt unangenehm bitter. Kaum löslich in Äther, schwer in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Amino-benzoesäure, Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak. — $C_9H_{11}O_2N_3 + HCl$. Säulen oder Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

3-[ω-Phenyl-guanidino]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404) mit Anilin (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2120). Beim Kochen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) mit 3—4 Tln. Anilin; man fällt mit Alkohol und krystallisiert den Niederschlag aus Wasser um (GRIESS, *B.* **16**, 336). — Undeutliche Nadeln und Blättchen mit 1 H_2O; schmeckt anfangs sehr schwach bitter, dann süßlich; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Kalilauge und verd. Mineralsäuren; wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure gefällt (G.). — $C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl + H_2O$. Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (G.).

3-[ω-(β-Naphthyl)-guanidino]-benzoesäure, N-[3-Carboxy-phenyl]-N'-β-naphthyl-guanidin $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] mit viel überschüssigem β-Naphthylamin (GRIESS, *B.* **16**, 338). — Krystallinische Kügelchen. Die wäßr. Lösung schmeckt anfangs sehr schwach bitter, dann schwach süßlich. Unlöslich in Chloroform und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{18}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Sechsseitige Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin $C_{15}H_{13}O_4N_3 = HN:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* **11**, 1987, 2180. — *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure neben anderen Produkten (vgl. den Artikel O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff, S. 403) (GRIESS, *Z.* **1867**, 534). Entsteht auch beim Behandeln von N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) mit Quecksilberoxyd und Ammoniak (GRIESS, *A.* **172**, 172). — Verbindet sich mit Säuren und Basen (G., *Z.* **1867**, 534). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $C_{15}H_{13}O_4N_3 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $2\,C_{15}H_{13}O_4N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$.

3-[ω-(4-Amino-phenyl)-guanidino]-benzoesäure, N-[4-Amino-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) mit überschüssigem p-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* **16**, 338). — Prismen. — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2HCl$. Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

3-Thioureido-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-thioharnstoff $C_8H_8O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Versetzt man eine wäßr. Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumrhodanid, so scheidet sich beim Eindampfen zunächst Kaliumsulfat aus, und in Lösung befindet sich das in Wasser und Alkohol leicht lösliche rhodanwasserstoffsaure Salz der 3-Amino-benzoesäure, das durch wiederholtes Lösen und Abdampfen in die isomere 3-Thioureido-benzoesäure übergeht (ARZRUNI, *B.* **4**, 407). Bei 1-tägigem Stehen von 3-Cyanamino-benzoesäure mit Schwefelammonium (I. TRAUBE, *B.* **15**, 2118). — Nadeln. Schmilzt bei 187° unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff (T.). Fast unlöslich in Äther und in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (A.). Gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (A.). — Wird durch Quecksilberoxyd oder Silberoxyd nicht entschwefelt; beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht aber 3-Cyanamino-benzoesäure (T.). Die heiße wäßr. Lösung gibt Niederschläge mit Bleinitrat und Silbernitrat (A.).

3-[ω-Äthyl-thioureido]-benzoesäure, N-Äthyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Alkohol und Äthylsenföl (Bd. IV, S. 123) (ASCHAN, *B.* **17**, 430). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 194—195°.

3-[ω-Allyl-thioureido]-benzoesäure, N-Allyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{12}O_2N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure, Allylsenföl und Alkohol (ASCHAN, *B.* **17**, 431). — Krystallblätter. Schmilzt bei 189° (unkorr.) und zersetzt sich gleich darauf unter Gasentwicklung.

3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Rathke, Schäfer. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösungen von Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) und 3-Amino-benzoesäure (MERZ, WEITH, *B.* **3**, 244). Aus 3-Carboxy-phenylsenföl (S. 408) und Anilin (RATHKE, SCHÄFER, *A.* **169**, 106). — Nadeln (aus Wasser). F: 190—191° (R., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther; löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Silbersulfid (M., W.; R., SCH.).

b) Präparat von Aschan. *B.* Entsteht neben N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394) bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 10 g Phenylsenföl im Druckrohr auf 100°; man behandelt das Produkt mit verd. Ammoniak, welches N.N'-Diphenyl-thioharnstoff ungelöst läßt (ASCHAN, *B.* 17, 428). — Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei 260—262°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Wird von siedendem Wasser langsam zersetzt. Aus der Lösung der Alkalisalze wird durch Silbernitrat sofort Silbersulfid gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Phenylsenföl, 3-Acetamino-benzoesäure und einem bei 159—160° schmelzenden Monoacetylderivat(?), das aus Benzol in silberglänzenden Aggregaten krystallisiert.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_4N_2S = CS(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) und Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* **3**, 812). Entsteht neben 3-Carboxy-phenylsenföl (S. 408) beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) im Wasserbade (RATHKE, SCHÄFER, *A.* **169**, 101). Aus Thioharnstoff und 3-Amino-benzoesäure bei 130° (R., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol (R., SCH.). Zersetzt sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung etwas oberhalb 300° (M., W.; R., SCH.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und in Alkalicarbonatlösungen (M., W.). Geht beim Digerieren mit Kalilauge und Quecksilberoxyd über in N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (GRIESS, *A.* **172**, 172). Mit Quecksilberoxyd und Ammoniak entsteht N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) (G.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 3-Carboxy-phenylsenföl und 3-Amino-benzoesäure (R., SCH.). Geht beim Erhitzen mit Thiophosgen auf 140° in 3-Carboxy-phenylsenföl über (R., SCH.). — $BaC_{15}H_{10}O_4N_2S$ (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

3-Ureido-benzoesäure-methylester, [3-Carbomethoxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 323). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin.

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Bis-[3-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoffs (S. 403) (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 324). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 223° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin, löslich in Alkohol.

3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester, [3-Carbäthoxy-phenyl]-urethan, [Carbanilsäure-carbonsäure-(3)]-diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure (S. 402) oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF, *B.* **11**, 702, 703). — Blättchen (aus Wasser). F: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol). Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) auf höchstens 100° 3-Carbäthoxyamino-benzamid (S. 407), mit alkoh. Ammoniak bei 180° Harnstoff und 3-Amino-benzoesäure-äthylester, mit Anilin 3-Amino-benzoesäure-äthylester und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352).

3-Ureido-benzoesäure-äthylester, [3-Carbäthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 3-Amino-benzoesäure-äthylester mit Harnstoff oder bequemer beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 3-Amino-benzoesäure-äthylester mit Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] **4**, 293). Bei vorsichtigem Schmelzen von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) (G.). — Blättchen. F: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Zerfällt bei längerem Schmelzen oder rascher bei trockner Destillation in Harnstoff und N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (s. u.).

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester $C_{19}H_{20}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Destillieren oder längerem Schmelzen von 3-Ureido-benzoesäure-äthylester (s. o.) (GRIESS, *J. pr.* [2] **4**, 294). Bei längerem Schmelzen des O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoffs (S. 403) (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160,5° (WACHENDORFF, *B.* **11**, 702), 162° (G.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (G.). Kaum löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol und in Äther (G.).

3-Carbäthoxyamino-benzamid, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester (S. 406) und wäßr. Ammoniak (D: 0,91) bei höchstens 100° (WACHENDORFF, *B.* **11**, 704). Durch Einw. von alkal. Wasserstoffsuperoxyd auf 3-Carbäthoxyamino-benzonitril (s. u.) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 479). — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158° (W.), 159—160° (B., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Benzol (W.). Besitzt schwach basische Eigenschaften (W.). — Läßt sich in Ammoniak und 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure (S. 402) spalten (W.).

3-Ureido-benzamid $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-benzamid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (MENSCHUTKIN, Ж. **1**, 48; *A.* **153**, 96). — Schuppen und Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung. In kaltem Wasser oder Alkohol schwer löslich, viel leichter beim Kochen. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Ammoniak und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402).

N.N' - Carbonyl - bis - [3 - amino - benzoesäure] - diamid, Carbanilid - dicarbonsäure-(3.3')-diamid $C_{15}H_{14}O_3N_4 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit einem geringen Überschuß von 3-Amino-benzamid auf 140° (SCHIFF, *A.* **232**, 140). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 270°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; unverändert löslich in konz. Schwefelsäure.

3 - (ω - Phenyl - ureido) - benzoesäure - anilid, Carbanilid - carbonsäure - (3) - anilid $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 540). — Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). F: 250—254°. Sehr schwer löslich.

3-Ureido-benzoesäure-carboxymethylamid, 3-Ureido-hippursäure $C_{10}H_{11}O_4N_3 = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit 3-Amino-hippursäure (S. 390) (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 235). — Warzen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Glycin und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402). — $AgC_{10}H_{10}O_4N_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Carbonyl - bis - [3 - amino - hippursäure], Carbanilid - dicarbonsäure - (3.3') - bis-carboxymethylamid $C_{19}H_{18}O_7N_4 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* In sehr geringer Menge beim Schmelzen von 3-Amino-hippursäure mit Harnstoff, neben 3-Ureido-hippursäure (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 235). — Blättchen oder sechsseitige Täfelchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $BaC_{19}H_{16}O_7N_4$. Nadeln.

3-Carbäthoxyamino-benzonitril, 3-[Cyan-phenyl]-urethan, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-nitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) auf 3-Amino-benzonitril bei Gegenwart von Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 479). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—62° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in heißem Wasser, Petroläther.

3 - Ureido - benzonitril, [3 - Cyan - phenyl] - harnstoff $C_8H_7ON_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf eine konzentrierte wäßrige Lösung des salzsauren 3-Amino-benzonitrils (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 480). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 160—162° (korr.). Die aus Wasser umkrystallisierte Verbindung erweicht bei ca. 100°, wird bald wieder fest und schmilzt bei 160°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester; schwer löslich in heißem Chloroform; unlöslich in Petroläther, Äther, Benzol.

3 - [ω - Phenyl - ureido] - benzonitril, N - Phenyl - N' - [3 - cyan - phenyl] - harnstoff, 3 - Cyan - carbanilid $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) auf eine Lösung von 3-Amino-benzonitril in trocknem Benzol (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170,5—171° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in Petroläther.

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzonitril], N.N'-Bis-[3-cyan-phenyl]-harnstoff, Carbanilid - dicarbonsäure - (3.3') - dinitril, 3.3' - Dicyan - carbanilid $C_{15}H_{10}ON_4 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Neben Phenylisocyanat und Anilin beim Erhitzen von 3-Cyan-carbanilid (s. o.) über den Schmelzpunkt (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 481). Bei 3-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen 3 - Amino - benzonitril und [3-Cyan-phenyl]-harnstoff (s. o.) auf 150—200° (B., B.). Durch Einw. von Phosgen (Bd. III, S. 13) auf eine Lösung von 3-Amino-benzonitril in Pyridin (B., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—199° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther.

3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzonitril, N-Phenyl-N′-[3-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 3-Cyan-thiocarbanilid $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von gleichen Mengen 3-Amino-benzonitril und Phenylsenföl in Isoamylalkohol (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 483). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-carbäthoxyamidin $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt salzsaures 3-Amino-benzamidin mit Natronlauge und dann mit Chlorameisensäureäthylester (PINNER, *B.* **28**, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°. Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser.

3-[Methylguanidino]-benzoesäure, N-Methyl-N-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (*α*-Benzkreatin) $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen eines Gemenges von [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404), sehr konz. Kalilauge, Methyljodid und Methylalkohol in der Kälte (GRIESS, *B.* **8**, 324). — Nadelförmige Blättchen mit $1^1/_2\,H_2O$ (aus Wasser). Schmeckt unangenehm bitter. Wird gegen 115° wasserfrei. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löslich nur in ziemlich konz. Kalilauge. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Methylamino-benzoesäure und Harnstoff (bezw. Kohlendioxyd und Ammoniak). — $C_9H_{11}O_2N_3 + HCl + H_2O$. Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem sehr leicht löslich. — $2C_9H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

3-Thiocarbonylamino-benzoesäure, 3-Carboxy-phenylisothiocyanat, 3-Carboxy-phenylsenföl $C_8H_5O_2NS = SC:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Thiophosgen im geschlossenen Rohr bei 140° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* **169**, 103). Beim Kochen von N.N′-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) mit Salzsäure (R., SCH.). — Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Löslich in Alkalilaugen und in Sodalösung; zersetzt sich oberhalb 310°, ohne vorher zu schmelzen (R., SCH.). Alkalische Bleisalzlösung scheidet beim Erwärmen sofort Bleisulfid aus (R., SCH.). Verbindet sich mit Anilin zu 3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (S. 405) (R., SCH.; vgl. indessen ASCHAN, *B.* **17**, 428).

c) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen, Oxo-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

3-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, Phenylglycinnitril-m-carbonsäure $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid- und Formaldehydlösung (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1573). Aus der polymeren 3-Methylenamino-benzoesäure (S. 394) in verd. Salzsäure durch Schütteln mit Kaliumcyanidlösung (H., A.). — Blättchen (aus 30%igem Alkohol). F: 193°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton.

[Phenylglycin-m-carbonsäure]-diamid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-benzamid und Chloracetamid (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **29**, 966). — Krystalle. F: 201—202°. Leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. kaltes Wasser lösen 0,17 Tle.

3-Glykoloylamino-benzoesäure $C_9H_9O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Glykolsäure durch langsames Erhitzen auf 150° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 566; *A.* **232**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther. — Geht bei 220° in 1.4-Bis-[3-carboxy-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) über.

3-[Acetoxyacetyl-amino]-benzoesäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Glykoloylamino-benzoesäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *G.* **15**, 567; *A.* **232**, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 198°. Löslich in Äther und Alkohol.

3-Lactylamino-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure, neben

1.4-Bis-[3-carboxy-phenyl]-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin (Syst. No. 3587) (P., *G.* **15**, 568; *A.* **232**, 154). — Prismen (aus Wasser). F: 161—162°. — Geht bei 240° in das erwähnte Piperazinderivat über.

3-[(α-Acetoxy-propionyl)-amino]-benzoesäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Lactylamino-benzoesäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., *G.* **15**, 569; *A.* **232**, 155). — Krystallwarzen (aus Wasser). F: 148°.

β-[3-Carboxy-anilino]-crotonsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-äthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, S. 410.

β-[3-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-nitril $NC\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, S. 410.

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.3′) $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung mit Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 148179; *C.* **1904 I**, 412). Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von wasserfreier Soda und etwas Kupferpulver (ULLMANN, *A.* **355**, 355). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 296° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen blau (U.).

CO_2H CO_2H
$\langle\quad\rangle\cdot NH\cdot\langle\quad\rangle$

4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.3′) $C_{14}H_9O_8N_3 = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Soda (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33 II**, 332). — Gelbe Nadeln. F: 273°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, ziemlich in Essigsäure, Alkohol und Aceton.

3-Salicoylamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäureamid auf 220° (PELLIZZARI, *G.* **15**, 570; *A.* **232**, 155). — Krystallpulver (aus wäßr. Alkohol). Erweicht bei 250° und schmilzt bei 261° unter teilweiser Zersetzung. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

N.N′-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malamid, Malanilid-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{18}H_{16}O_7N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 3 Tln. krystallisierter Äpfelsäure auf 140—150°; man wäscht das Produkt mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, löst es hierauf in Ammoniak und fällt durch Salzsäure (SCHIFF, *G.* **16**, 37; *A.* **232**, 166). — Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3-Acetamino-benzoesäure. — $Cu_3(C_{18}H_{13}O_7N_2)_2$ (bei 120°). Hellblaues Pulver. Unlöslich in Wasser.

N-[3-Carboxy-phenyl]-tartramidsäure, Tartranilsäure-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_7N = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Tartranilsäure-carbonsäure-(3) und Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′) (s. u.) entstehen neben ihren Anhydrisierungsprodukten bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 150—160°; Tartranilsäure-carbonsäure-(3) ist in warmem Wasser löslich, Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′) nicht (SCHIFF, *G.* **16**, 28, 32; *A.* **232**, 156, 161). — Krystallkrusten (aus Wasser oder Alkohol) oder fettglänzende Schuppen. — Geht beim Erhitzen in Anhydrisierungsprodukte über. Das bei 160—170° entstehende Anhydrisierungsprodukt läßt sich durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol in eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_5N_2$ [Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246°] überführen. Tartranilsäure-carbonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′) (s. u.), mit 3-Amino-benzamid Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′)-monoamid (s. u.).

N.N′-Bis-[3-carboxy-phenyl]-tartramid, Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{18}H_{16}O_8N_2 = [-CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bildung aus 3-Amino-benzoesäure und Weinsäure s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch aus Tartranilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) durch Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, *G.* **16**, 35; *A.* **232**, 164). — Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Natronlauge. — Geht beim Erhitzen auf 180—200° in Anhydrisierungsprodukte über. — $(HO\cdot Cu)_2C_{18}H_{14}O_8N_2$. Blaue Krystallflocken.

Tartranilid-dicarbonsäure-(3.3′)-monoamid $C_{18}H_{17}O_7N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3 g Tartranilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) mit 2 g wasserfreiem 3-Amino-benzamid auf 140°; man behandelt das

Produkt mit verdünntem wäßrigem Ammoniak und fällt die Lösung durch Salzsäure (SCHIFF, *G.* **16**, 35; *A.* **232**, 165). — Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Alkalien. — $CuC_{18}H_{15}O_7N_3 + H_2O$. Hellblauer Niederschlag.

β-[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäureäthylester, Acetessigsäureäthylester-[3-carboxy-anil] bezw. β-[3-Carboxy-anilino]-crotonsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 10 g Acetessigester und 20 g 96%igem Alkohol (PELLIZZARI, *G.* **21** I, 341). — Prismen. F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in 3-Amino-benzoesäure und Acetessigester.

β-[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril, Acetessigsäurenitril-[3-carboxy-anil] bezw. β-[3-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $NC\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure (v. MEYER, *C.* **1908** II, 592; *J. pr.* [2] **78**, 503). — Prismatische Nadeln. F: 206°.

3-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, Acetessigsäure-[3-carboxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester; man wäscht das Produkt mit Äther und krystallisiert es aus Alkohol um (PELLIZZARI, *G.* **21** I, 343). — Krystalle. F: 172—173° (Zers.). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure, beim Erwärmen damit erfolgt Zerfall unter Rückbildung der 3-Amino-benzoesäure. — $AgC_{11}H_{10}O_4N$. Pulveriger Niederschlag.

N.N'-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylenbromid und Alkohol; man destilliert dann den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und krystallisiert ihn fraktioniert aus Alkohol; hierbei scheidet sich zunächst ein bei 300° nicht schmelzendes Kondensationsprodukt aus und dann die N.N'-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure] (SCHIFF, PARENTI, *G.* **14**, 465; *A.* **226**, 244). — Krystallpulver. F: 222—225°. Kaum löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Alkalien. — $CuC_{16}H_{14}O_4N_2 + H_2O$ (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Grünblaues Pulver. Etwas löslich in heißem Wasser.

N.N'-Diäthyl-N.N'-äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Äthylen-bis-[3-äthylamino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-äthylendiamin $C_{24}H_{32}O_4N_2 = [-CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. N.N'-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure] mit 4 Mol.-Gew. KOH, 6 Mol.-Gew. Äthyljodid und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHIFF, PARENTI, *G.* **14**, 466; *A.* **226**, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 98—100°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

5.5'-Bis-[3-carboxy-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), „Lignonblau-m-dicarbonsäure" $C_{28}H_{22}O_8N_2 =$
$OC<\begin{matrix}C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H):CH\\C(O\cdot CH_3)=\!=\!=\!=CH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\\CH=\!=\!=\!=C(O\cdot CH_3)\end{matrix}>CO$. Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* **42**, 1852. — *B.* Aus Cörulignon (Bd. VIII, S. 537) und 3-Amino-benzoesäure in Eisessig (L., FLATAU, *B.* **30**, 241). — Der isomeren „Lignonblau-o-dicarbonsäure" (S. 358) ganz ähnlich.

3-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylamin und 3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 165; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Krystallmasse. F: 68—69°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Essigester. — $C_{12}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol durch Aceton). F: 193—194°.

3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und 3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (E., O., *A.* **311**, 165; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{14}H_{20}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 177°.

3-[3-Amino-benzamino]-benzamid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid (S. 397) mit Zinnchlorür (SCHULZE, *A.* **251**, 169). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 176°. 1 Tl. der wasserfreien Verbindung löst sich bei 12° in 2777 Tln. Wasser. Unlöslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Anilin, Phenol. Gibt mit salpetriger Säure Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3')-bis-[3-aminoformyl-anilid] (Syst. No. 2236). — $2C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl + 7H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, noch schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{13}O_2N_3 + H_2SO_4$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

d) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

3-Benzolsulfamino-benzonitril, N-[3-Cyan-phenyl]-benzolsulfamid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf 3-Amino-benzonitril bei Gegenwart von etwas Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 478). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126,5—127° (korr.). Löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, heißem Wasser; unlöslich in Petroläther.

3-Thionylamino-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_3NS = OS:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 15 g 3-Amino-benzoesäure-methylester mit der 8-fachen Menge trocknem Benzol und 12 g Thionylchlorid (MICHAELIS, SIEBERT, *A.* **274**, 250). — Krystallmasse. F: 57°. Kp_{90-100}: 212°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

3-Thionylamino-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3NS = OS:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen einer Lösung von 8,4 g 3-Amino-benzoesäure-äthylester in der 10-fachen Menge trocknem Benzol mit 7 g Thionylchlorid (MICHAELIS, SIEBERT, *A.* **274**, 249). — Gelbes Öl. Kp_{105}: 195°. In jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol und Ligroin.

[3-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_8H_9O_5NS = HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-methylester durch Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumsalz. Krystalle (aus 95%igem Alkohol). Sintert von 121° ab, schmilzt ziemlich scharf bei 171—172°.

[3-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_9H_{11}O_5NS = HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-äthylester durch Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumsalz. Krystalle. F: 115—116°.

3-Äthylnitrosamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine mäßig konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurer 3-Äthylamino-benzoesäure mit Kaliumnitrit (GRIESS, *B.* **5**, 1039). Aus Äthyl-m-toluidin durch sukzessive Nitrosierung und Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* **34**, 1645). — Gelblichweiße Blättchen (aus Wasser). F: 133—135° (V., v. SCH., SCH.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Äther (G.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (G.). — $AgC_9H_9O_3N_2$. Weißgelbe sechsseitige Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G.).

3-Isoamylnitrosamino-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_3N_2 = ON \cdot N(C_5H_{11}) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Hydrochlorids der 3-Isoamylamino-benzoesäure und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 336). — Gelblichweiße Blättchen (aus Benzol). F: 131—132°.

Phosphorsäure-dimethylester-[3-carbomethoxy-anilid], [m-Amino-benzoesäure-N-phosphinsäure]-trimethylester $C_{10}H_{14}O_5NP = (CH_3 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid] (s. u.) und Methylalkohol (MICHAELIS, v. AREND, *A.* **326**, 243). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 184—186°.

Phosphorsäure-diäthylester-[3-carbäthoxy-anilid], [m-Amino-benzoesäure-N-phosphinsäure]-triäthylester $C_{13}H_{20}O_5NP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid] (s. u.) durch Einw. von absol. Alkohol (M., v. A., *A.* **326**, 242). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{35}: 130—135°; Kp: 232—234°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid], „m-Amino-benzoylchlorid-N-oxychlorphosphin" $C_7H_5O_2NCl_3P = Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 8,5 g salzsaurer 3-Amino-benzoesäure in Chloroform mittels 20 g Phosphorpentachlorid (M., v. A., *A.* **326**, 241). — Prismen. F: 109—110°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit, von heißem Wasser oder von Natronlauge rasch unter Bildung von phosphorsaurer 3-Amino-benzoesäure zersetzt.

Substitutionsprodukte der 3-Amino-benzoesäure.

2-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung in der Wärme (HOLLEMAN, VOERMAN, *R.* **21**, 57). Durch Erhitzen von 2-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 140—150° (BAMBERGER, *B.* **35**, 3707). — Nadeln oder Prismen. F: 158° (Ho., V.), 160,5—161° (korr.) (BA.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Benzol (BA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $6,6 \times 10^{-4}$ (Ho., V.). — Silbersalz. Prismen. Löslich in viel heißem Wasser (BA.). — Hydrochlorid. Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem (BA.).

2-Chlor-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, *B.* **35**, 3706). — Nadeln. F: 207—207,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwer in Äther, Benzol.

4-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* **147**, 258). Entsteht neben 6-Chlor-3-amino-benzoesäure (s. u.) beim Kochen von 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **19**, 315; BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3719). Aus 4-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (BA., *B.* **35**, 3709). — Nadeln (aus Wasser). F: 212° (G.; H., BIE.), 216—217° (korr.) (BA.). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem (H., BIE.; BA.), leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — $Cu(C_7H_5O_2NCl)_2$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser (H., BIE.). — $Pb(C_7H_5O_2NCl)_2$. Nadeln (H., BIE.). — $C_7H_6O_2NCl + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (H., *A.* **222**, 184).

4-Chlor-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, *B.* **35**, 3708). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 264,5—265,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther und kaltem Wasser.

5-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* **222**, 90). — Nadeln (aus Wasser). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $Cu(C_7H_5O_2NCl)_2$. Grüner Niederschlag. — $AgC_7H_5O_2NCl$. Nadeln (aus viel kochendem Wasser). — $Ba(C_7H_5O_2NCl)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

6-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* **147**, 264; HÜ., *A.* **222**, 198). Entsteht neben 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (s. o.), beim Kochen von 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **19**, 316; BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3719). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 150—160° (BA., *B.* **35**, 3703). — Krystalle (aus Wasser). Krystallisiert in 2 Formen, eine wahrscheinlich monoklin sphenoidisch, die andere monoklin prismatisch (rhomboederähnlich) (JÄGER, *Z. Kr.* **38**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 509). F: 185° (G.), 188° bis 188,5° (korr.) (BA.). D^{15}: 1,519 (J.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther (BA.). Wandelt sich bei längerem Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue Masse um (G.; BA.). — Salze: HÜBNER. $Cu(C_7H_5O_2NCl)_2 + CuO$. Dunkelgrüner Niederschlag. — $Pb(C_7H_5O_2NCl)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_6O_2NCl + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_6O_2NCl + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_7H_6O_2NCl + HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich.

6-Chlor-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat bei 80—85° in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, *B.* **35**, 3703). — Krystalle (aus Wasser). F: 215—215,3° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Petroläther.

2.4.5-Trichlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_4O_2NCl_3 = H_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu S. 418.

4-Brom-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* **222**, 179). — Nadeln (aus Wasser). F: 225°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Cu(C_7H_5O_2NBr)_2$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_2NBr)_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $C_7H_6O_2NBr + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

5-Brom-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit Zinn und konz. Salzsäure (H., *A.* **222**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $Ca(C_7H_5O_2NBr)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. — $C_7H_6O_2NBr + HCl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_6O_2NBr + H_2SO_4$. Krystallisiert unzersetzt nur aus verdünnter Schwefelsäure.

6-Brom-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, BURGHARD, *B.* **8**, 560). — Nadeln. F: 180° (H., SMITH, *B.* **10**, 1706).

2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure $C_7H_4O_2NBr_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 6). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (HÜBNER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1708). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol (B., G.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. — Zerfällt bei der Destillation größtenteils in Kohlendioxyd und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (B., G.). — $NaC_7H_3O_2NBr_3 + 4H_2O$. Tafeln (B., G.). — $Ba(C_7H_3O_2NBr_3)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (B., G.). — Trimethylaminsalz $C_3H_9N + C_7H_4O_2NBr_3$. Platten (aus heißem Wasser). Schmilzt oberhalb 220° (LLOYD, SUDBOROUGH, *Soc.* **75**, 589). — Tripropylaminsalz $C_9H_{21}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 141—141,5° (L., S.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_7H_4O_2NBr_3$. Prismen (aus Wasser). F: 144—145° (L., S.). — Diäthylanilinsalz $C_{10}H_{15}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 115—116° (L., S.). — 3-Brom-anilin-Salz $C_6H_6NBr + C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 155—156° (L., S.). — 3-Nitro-anilin-Salz $C_6H_6O_2N_2 + C_7H_4O_2NBr_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 143° (L., S.). — Tribenzylaminsalz $C_{21}H_{21}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Prismen. F: 133° (L., S.). — Pseudocumidinsalz $C_9H_{13}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (L., S.). — Dimethylpseudocumidinsalz $C_{11}H_{17}N + 2C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 146° (S., ROBERTS, *Soc.* **85**, 240). — Mesidinsalz $C_9H_{13}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 167—168° (L., S.). — Dimethylmesidinsalz $C_{11}H_{17}N + C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 147°, schmilzt bei 163—165°; sehr wenig löslich in Petroläther (S., ROBERTS, *Soc.* **85**, 239). — α-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_7H_4O_2NBr_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (L., S.). — β-Naphthylaminsalz $C_{10}H_9N + C_7H_4O_2NBr_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143° (L., S.).

x.x.x-Tribrom-3-amino-benzonitril $C_7H_3N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Amino-benzonitril in Eisessig (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* **26**, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther.

2-Jod-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Jod-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 875) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 454). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 199°.

5-Jod-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Jod-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (WH., L., *Am.* **42**, 504). — Strohgelbe Stifte (aus verd. Alkohol). F: 197°. Löslich in Essigsäure. Gibt ein schwer lösliches Hydrochlorid.

x.x-Dijod-3-amino-benzoesäure $C_7H_5O_2NI_2 = H_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben x.x'-Dijod-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') $HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot N:N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2139) beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung von 3-Amino-

benzoesäure; man destilliert den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure; den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azosäure aus (BENEDIKT, *B.* **8**, 384). — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $KC_7H_4O_2NI_2$. Nadeln.

2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure $C_7H_4O_2NI_3 = H_2N\cdot C_6HI_3\cdot CO_2H$. *B.* Man tropft eine sehr verdünnte Lösung von Jod und Jodsäure in Kalilauge zu einer Lösung von 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure (KRETZER, *B.* **30**, 1944). — Nadeln aus starkem, Blättchen aus verdünntem Alkohol. F: 196° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt sich an der Luft bläulich.

6-Nitroso-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$. Ist desmotrop mit Chinon-acetimid-(4)-oxim-(1)-carbonsäure-(2) $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 803.

2-Nitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Bariumhydroxyd (KAISER, *B.* **18**, 2951). Entsteht aus 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 146) bei mehrstündigem Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (RIECHE, *B.* **22**, 2352). Aus 2-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) beim Kochen mit viel Wasser (GRIESS, *B.* **2**, 435; **5**, 198; **11**, 1734). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 156—157° (K.). Zersetzt sich gegen 195° (R.). Zerfließt in Aceton; leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Eisessig, Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin (K.). — Wird von Zinn und Salzsäure in 2.3-Diamino-benzoesäure (S. 447) übergeführt (G., *B.* **5**, 199). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1734). Liefert beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 2-Nitro-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1734). — $KC_7H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Tiefrote Tafeln (K.). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (G., *B.* **5**, 199; K.).

2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 415) beim langsamen Eintragen von 25 g 3-Acetamino-benzoesäure (S. 396) in 70 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,54); man trennt die beiden Säuren in Form ihrer Bariumsalze; das Salz der 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure ist leichter löslich als das Salz der 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (KAISER, *B.* **18**, 2946, 2950). — Nadeln oder Tafeln. F: 240—241° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. — $Ca(C_9H_7O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

2-Nitro-3-ureido-benzoesäure $C_8H_7O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* **11**, 1734. — *B.* Bei der Einw. von starker, von salpetriger Säure freier Salpetersäure auf 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) entsteht ein Gemisch von 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure; beim Kochen dieses Gemisches mit Ammoniak werden die entsprechenden drei isomeren Nitro-ureido-benzoesäuren erhalten; zur Trennung versetzt man die heiße Lösung mit Bariumchlorid, worauf sich beim Erkalten das Bariumsalz der 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 415) abscheidet; aus dem Filtrat scheidet sich beim Konzentrieren das Bariumsalz der 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 417) aus; das Bariumsalz der 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure wird aus der Mutterlauge beim Eindampfen bis fast zur Trockne gewonnen (G., *B.* **5**, 193). — Gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und 2-Nitro-3-amino-benzoesäure. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Benzimidazolon-carbonsäure-(4) $OC\lt{}^{NH}_{NH}\gt C_6H_3\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3696) über.

2-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **291**, 320. — *B.* Aus 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* **5**, 197). — Gelblichweiße Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Nitro-3-amino-benzoesäure (s. o.), beim Kochen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) (G.). — Bariumsalz. Gelbe Nadeln (G.).

4-Nitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 147) mit wäßr. Ammoniak auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 464). Beim Kochen von 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Bariumhydroxydlösung (KAISER, *B.* **18**, 2947). Bei kurzem Kochen von 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. u.) mit Barytwasser (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 326). Beim Kochen von 4-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) mit Wasser (GRIESS, *B.* **2**, 435; **5**, 198; **11**, 1734). — Rote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 290° (TH.), 298° (K.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther (TH.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 3.4-Diamino-benzoesäure (S. 450) reduziert (G., *B.* **2**, 435; **5**, 199; K.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 146) (GR., *B.* **5**, 856). Liefert durch Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 4-Nitro-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1734). — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser (K.). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Gelbrote Säulen oder Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (G., *B.* **5**, 198; K.).

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoh. Lösung der 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (KAISER, *B.* **18**, 2948). Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-3-amino-benzoesäure durch Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 465). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 139° (K.; TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig (K.).

Amid $C_7H_7O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) und alkoh. Ammoniak bei 160—170° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 465). — Rötlichgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 231—232°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig; löslich in konz. Salzsäure.

4-Nitro-3-methylamino-benzoesäure $C_8H_8O_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 147) mit einer 33%igen alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin auf 120—130° und Verseifen des entstandenen 4-Nitro-3-methylamino-benzoesäure-methylamids (s. u.) mit Kalilauge (TH., *J. pr.* [2] **43**, 466). — Rote Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich vollständig bei 268°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Kaliumsalz. Orangerote Nadeln.

Methylamid $C_9H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 194°; schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser (TH.).

4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 414). — Gelbe Tafeln. F: 205—206°; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton (KAISER, *B.* **18**, 2947). — Gibt mit Zinn und Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646). — $Ca(C_9H_7O_5N_2)_2 + 7^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + 7H_2O$. Haarfeine gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser.

4-Nitro-3-ureido-benzoesäure $C_8H_7O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* **11**, 1734. — *B.* s. im Artikel 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 414). — Reinigung in Form des Bariumsalzes: ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 325. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (Z., H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol (G., *B.* **5**, 194; Z., H.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (s. o.) (Z., H.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Kohlendioxyd und Benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (G., *B.* **15**, 1880). Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-3-ureido-benzoesäure (S. 453) übergeführt (G., *B.* **5**, 195; Z., H.). — $Ba(C_8H_6O_5N_3)_2$. Gelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in Wasser (Z., H.).

Methylester $C_9H_9O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure in Methylalkohol (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 326). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Äther und Benzol.

4-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **291**, 320. — *B.* Aus 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* **5**, 197). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (s.o), beim Kochen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.). — Bariumsalz. Gelbgrüner amorpher Niederschlag.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 413) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende

ammoniakalische Lösung (HÜBNER, *A.* **222**, 81). Bei 2—3-tägigem Kochen von 3.5-Dinitrobenzoesäure in absol. Alkohol mit überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 255). — Goldgelbe Prismen (aus Wasser). F: 208° (H.). Sehr leicht löslich in kochendem Eisessig, leicht in kochendem Alkohol, schwerer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,10 \times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 388). — $NH_4C_7H_5O_4N_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.). — Hydrazinsalz. Gelbrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 207° (Zers.) (C., R.). — $NaC_7H_5O_4N_2 + H_2O$. Alizarinrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H.). — $AgC_7H_5O_4N_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (H.). — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Hellbraungelbe Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser (H.). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Goldgelbe Tafeln. Schwer löslich in kalem Wasser (H.). — $Pb(C_7H_5O_4N_2)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (H).

Methylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit konz. Ammoniak versetzte heiße alkoholische Lösung von 3.5-Dinitrobenzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 414) (HERRE, *B.* **28**, 596; COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1267). — Gelbe Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 158—160° (Co., Mc C.), 160° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol (H.). — Thionylchlorid erzeugt 5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-methylester (S. 417) (H.).

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 255). Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 414) mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* **222**, 84; HERRE, *B.* **28**, 595). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (Hü.; C., R.; HE.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Hü.).

Hydrazid $C_7H_8O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 3 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) in 30 ccm absol. Alkohol bei 24-stdg. Kochen mit 4 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 256). Bei 20—24-stdg. Kochen von 10 g 3.5-Dinitrobenzoesäure-äthylester in 30 ccm Alkohol mit 15 g Hydrazinhydrat (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 252). — Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 221°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. Löslich in heißem Wasser, Alkalien und Säuren. — Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure 5-Nitro-3-oxy-benzazid (Bd. X, S. 147). — $C_7H_8O_3N_4 + 2HCl$. Bräunliche Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 221—222°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{12}O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (s. o.) in heißem Wasser beim Schütteln mit Aceton (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 258). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 208°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (s. o.) in heißem Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd unter Zusatz von etwas Salzsäure (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 257). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-[3-nitro-benzalhydrazid], 3-Nitro-benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_5N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid und 1 g 3-Nitro-benzaldehyd in heißem Wasser (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 258). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Wasser und Äther.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-[3-oxy-benzalhydrazid], 3-Oxy-benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid und 1 g 3-Oxy-benzaldehyd in heißem Wasser (C., R., *J. pr* [2] **76**, 257). — Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 242°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[5-nitro-3-amino-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{12}O_6N_6 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus 4 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid beim Kochen mit Jod in Alkohol (C., R., *J. pr.* [2] **76**, 262). — Gelber feinkörniger Körper. F: 263—264°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; löslich in Säuren und Alkalien. — Wird von alkoh. Salzsäure im Druckrohr bei 100° unter Bildung von Hydrazin gespalten.

5-Nitro-3-äthylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure und Äthylbromid (HÜBNER, ROLLWAGE, *B.* **10**, 1704). —

Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba(C_9H_9O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Hellrote Nadeln.

5-Nitro-3-acetamino-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester und Acetylchlorid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1268). — Farblose Krystalle. F: 165—167°.

N.N'-Diacetyl-N-[5-nitro-3-acetamino-benzoyl]-hydrazin $C_{13}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (S. 416) beim Erwärmen mit 3 g Essigsäureanhydrid (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 258). — Schwefelgelbe Wärzchen (aus Wasser). F: 256°. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Wasser.

5-Nitro-3-benzamino-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester und Benzoylchlorid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1268). — F: 178°.

N-Benzoyl-N'-[5-nitro-3-benzamino-benzoyl]-hydrazin $C_{21}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

5-Nitro-3-ureido-benzoesäure $C_8H_7O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ms-[5-Nitro-3-carboxy-phenyl]-biuret (s. u.) durch Eintragen von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure in eine kalte wäßrige Lösung von Kaliumcyanat und Erwärmen auf 50—60° (GRIESS, *B.* **17**, 2184). — Hellgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sehr mäßig löslich in Äther, löst sich in Alkohol leichter als in Wasser. — $Ba(C_8H_6O_5N_3)_2 + 5H_2O$. Gelbe Warzen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem.

ms-[5-Nitro-3-carboxy-phenyl]-biuret $C_9H_8O_6N_4 = (H_2N\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure und Kaliumcyanat (G., *B.* **17**, 2186). — Nadeln oder Blättchen mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in kochendem Alkohol oder Äther. — $Ba(C_9H_7O_6N_4)_2 + 7^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Kügelchen oder Nädelchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_5N_2S = OS:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 10 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester mit 80 g Benzol und 6 g Thionylchlorid (HERRE, *B.* **28**, 596). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°.

5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_5N_2S = OS:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 15 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester, gelöst in 150 g Benzol, mit 8 g Thionylchlorid (H., *B.* **28**, 595). — Gelbe Blättchen. F: 48° bis 49°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

6-Nitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1259). Beim Kochen von 6-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 418) mit Wasser (GRIESS, *B.* **5**, 198). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 235° (Zers.) (HE., MI.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (G., *B.* **5**, 198). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 147) (G., *B.* **11**, 1733). Gibt beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 2-Nitro-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1734). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Rotgelbe Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich (G., *B.* **5**, 198).

6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 50 g 6-Nitro-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 877), in 1 l Wasser suspendiert, mit 75 g gepulvertem Kaliumpermanganat unter Einleiten von Wasserdampf (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1258). Durch Oxydation des 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyds (S. 29) mit Kaliumpermanganat (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 7). Aus 3-Acetamino-benzoesäure durch Nitrierung in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 104495; *C.* **1899** II, 951). — Bräunliche Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Eisessig). F: 210—220° (Zers.) (HE., MI.), 225° (FRIE., FRITSCH). Leicht löslich in organischen Mitteln (HE., MI.).

6-Nitro-3-ureido-benzoesäure $C_8H_7O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* **11**, 1734. — *B.* s. im Artikel 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 414). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem und in Äther (G., *B.* **5**, 194). Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in 2-Amino-5-ureido-benzoesäure (S. 449) über (G., *B.* **5**, 195). — Die Salze sind meist schwer löslich (G., *B.* **5**, 194).

6-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **291**, 320. — *B.* Aus 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* **5**, 197). — Gelblichweiße Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (G.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 6-Nitro-3-amino-benzoesäure, beim Kochen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (G.). Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Bariumchlorid einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (G.).

5-Azido-3-amino-benzoesäure, 5-Triazo-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(N_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [5-Azido-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure (s. u.) mit verd. Kalilauge (GRIESS, *B.* **21**, 1562). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $C_7H_6O_2N_4 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_6O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Weißgelbe Warzen.

[5-Azido-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure, [5-Triazo-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure $C_9H_6O_5N_4 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(N_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt [5-Amino-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure (S. 454) mit viel überschüssiger Salzsäure, gibt dann Natriumnitrit, hierauf Brom und Bromwasserstoffsäure hinzu; das gefällte Diazonium-Perbromid trägt man in Ammoniak ein und fällt die Lösung durch Salzsäure (GRIESS, *B.* **21**, 1562). — Gelblichweiße Wärzchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Derivat eines Schwefelanalogons der 3-Amino-benzoesäure.

3-Amino-thiobenzamid $C_7H_8N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(SH){:}NH$. *B.* Bei längerem Behandeln von 3-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 385) mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* **1860**, 353). Aus 3-Amino-benzonitril mit wäßr. Schwefelammonium (H., *B.* **1**, 197), besser durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium unter Druck auf 100° (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3934). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 139° (J., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., *J.* **1860**, 353). Verbindet sich mit Säuren (H., *J.* **1860**, 353). — Mit alkoh. Jodlösung entsteht 3.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4-thiodiazol $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\begin{smallmatrix}N{=}\\N\cdot S\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 4608) (WANSTRAT, *B.* **6**, 333; vgl. H., GABRIEL, *B.* **25**, 1578). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat entstehen 2.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.3.4-thiodiazol $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\begin{smallmatrix}S\\N\cdot N\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 4608) und 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4.5-tetrazindihydrid $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\N\cdot N\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 4177) (J., B.).

Aminobenzoesäure-Derivat, von dem es unbestimmt ist, ob es von 2- oder 3-Amino-benzoesäure abzuleiten ist.

3.4.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4.6-Trichlor-anthranilsäure oder 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_4O_2NCl_3 = H_2N\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.5-Trichlor-x-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) mit Zinn und überschüssiger konzentrierter Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **152**, 240). — Nadeln (aus Wasser). F: 210°. In kochendem Wasser schwer löslich. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_7H_3O_2NCl_3)_2 + 3H_2O$. Säulen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

4-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

4-Amino-benzoesäure, p-Amino-benzoesäure $C_7H_7O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Bildung. Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) mit Schwefelammonium (G. FISCHER, *A.* **127**, 142) oder besser mit Zinn und Salzsäure (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 264; WIDNMANN, *A.* **193**, 233). 4-Acetamino-benzoesäure (S. 432) entsteht bei der Oxydation von Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) mit Kaliumpermanganat (A. W. HOFMANN, *B.* **9**, 1303; KAISER, *B.* **18**, 2943) oder Calciumpermanganat (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1801); zur Überführung in 4-Amino-benzoesäure kocht man die 4-Acetamino-benzoesäure mit konz. Salzsäure (A. W. H.; K.). 4-Benzamino-benzoesäure entsteht bei allmählichem Zusatz von Chromsäure zu einer heiß gesättigten Lösung von Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) in Essigsäure; man zerlegt die 4-Benzamino-benzoesäure durch mehrstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 150—170° (BRÜCKNER, *A.* **205**, 128). Man oxydiert N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) in heißer wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat und verseift die entstandene N-[4-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure (S. 433) durch Kochen mit schwach rauchender Salzsäure (MICHAEL, *B.* **10**, 577, 578). Bei der Oxydation von 3-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit Permanganat in Gegenwart von

Magnesiumsulfat entsteht 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure; sie gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Amino-benzoesäure, neben 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 453, 454). Wird Acet-p-toluidid Hunden oder Kaninchen eingegeben, so geht es in den Harn als 4-Acetamino-benzoesäure über (JAFFÉ, HILBERT, *H.* **12**, 308). Nach Verfütterung von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) an Kaninchen findet sich im Harn eine Verbindung von 4-Acetamino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure (S. 432) (COHN, *B.* **25**, 2463; *H.* **17**, 295).

Physikalische Eigenschaften. Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* **26** I, 68; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 509). F: 186—187° (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 265; WIDNMANN, *A.* **193**, 234). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (WIL., BEI.). Es lösen je 10 ccm: Wasser bei 12,8° 0,034 g, 90-volumenprozentiger Alkohol bei 9,6° 1,13 g, Äther bei 5,8° 0,821 g, Benzol bei 11,4° 0,006 g, Eisessig bei 12,5° 0,81 g, Essigester bei 9,5° 0,7048 g, Schwefelkohlenstoff bei 9,5° 0,001 g (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [7] **4**, 536). 4-Amino-benzoesäure ist unlöslich in Petroläther (OE. DE C.). Wärmetönung beim Lösen von 4-Amino-benzoesäure in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 374, in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Absorption der wäßr. Lösung im Ultraviolett: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 260; *C.* **1904** II, 935. Die alkoh. Lösung zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft violettblaue Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* **1909** II, 959, 1618). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 262; bei verschiedenen Temperaturen: WHITE, JONES, *Am.* **42**, 534. Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: $1,15\times10^{-5}$ (bestimmt durch Zersetzung von Diazoessigester) (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **62**, 728), $1,21\times10^{-5}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 564; berechnet von WALKER, *Ph. Ch.* **51**, 709); Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $2,33\times10^{-12}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verseifung von Äthylacetat ermittelt wurde) (WINK., *Ph. Ch.* **36**, 564, 581; berechnet von LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 561; vgl. WALKER, *Ph. Ch.* **49**, 93). Grad der Farbveränderung von Methylorange und 4 Dimethylamino-azobenzol als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 102. 4-Amino-benzoesäure reagiert gegen Methylorange sauer (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37; vgl. BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1380). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein, Lackmus und Poirrierblau als einbasische Säure (H. MEYER, *M.* **21**, 929; BER., *C. r.* **132**, 1380; *A. ch.* [7] **25**, 56). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* **21**, 486; *Bl.* [3] **2**, 724.

Chemisches Verhalten. 4-Amino-benzoesäure wird in wäßr. Lösung durch unterbromigsaures Natrium in p-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) übergeführt (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* **39**, 745). Geschwindigkeit der Oxydation der 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* **35**, 332. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 200° entstehen Benzoesäure, Ammoniak und Kohlendioxyd (KWISDA, *M.* **12**, 428). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entstehen kleinere Mengen 4-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 620) (LANGGUTH, *B.* **38**, 2064). Bei der Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol entstehen Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) und daneben geringe Mengen von 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301) und von Valeriansäure und einer ungesättigten Säure (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2833; EIN., D. R. P. 82441; *Frdl.* **4**, 1317). 4-Amino-benzoesäure liefert mit Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil (Bd. VII, S. 636) (WIDNMANN). Gibt mit Bromwasser 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure (S. 438) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 2). Bei der Einw. von Jod auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Amino-benzoesäure entsteht 4-Jod-anilin (Bd. XII, S. 670) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 457). Beim Einleiten der äquimolekularen Menge dampfförmigen Chlorjods (ICl) in eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure in wenig kalter Salzsäure entsteht 3-Jod-4-amino-benzoesäure (S. 438) (WHEE., L.). Beim Behandeln einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure in stark überschüssiger verdünnter Salzsäure mit 2 Mol.-Gew. Chlorjod entsteht 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) (MICHAEL, NORTON, *Am.* **1**, 264; vgl. WHEE., L.). Versetzt man die kaltgesättigte alkoholische Lösung der 4-Amino-benzoesäure mit einer Lösung von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in Alkohol, so entsteht Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(4.4') (Syst. No. 2236) (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 269; vgl. auch GRIESS, *Z.* **1864**, 462; *J.* **1864**, 353). Beim Behandeln der Lösung von 4-Amino-benzoesäure in 120—150 Tln. siedendem Wasser mit nitrosen Gasen erhält man 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) (G. FISCHER, *A.* **127**, 145). Durch Einw. von Isoamylnitrit auf salzsaure 4-Amino-benzoesäure in etwas saurer alkoh. Lösung entsteht p-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2201) (EULER, *A.* **325**, 302). 4-Amino-benzoesäure wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und in Pikrinsäure umgewandelt (BEI., GEI., *A.* **139**, 13). 4-Amino-benzoesäure wird von mäßig starker Salzsäure bei 180° vollständig in Anilin und Kohlendioxyd zerlegt (WEITH, *B.* **12**, 105). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK,

RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Mit rauchender Schwefelsäure bei 170—190° gibt 4-Amino-benzoesäure 6.6′-Diamino-diphenylsulfon-dicarbonsäure-(3.3′) (Syst. No. 1911) (MICHAEL, NORTON, *B.* **10**, 581; BOGERT, Privatmitteilung). Aus salzsaurer 4-Amino-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform entsteht Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (S. 437) (MICHAELIS, v. AREND, *A.* **326**, 243). Reaktion von 4-Amino-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr bei 125°: PICKERING, *Proc. Royal Soc. London* **60**, 345; *J.* **1897**, 2757.

Bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Amino-benzoesäure in Methylalkohol bei Gegenwart von Alkalilauge wurden erhalten: 4-Methylamino-benzoesäure (S. 426) (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 196; JAFFÉ, *H.* **43**, 394; *B.* **38**, 1209; JOHNSTON, *Proc. Royal Soc. London, ser. A.* **78**, 87; *C.* **1906** II, 1006), 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) (MICHLER, *B.* **9**, 401; MICHAEL, WING; LAUTH, *Bl.* [3] **9**, 976; WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 411 Anm., 415; JAFFÉ, *B.* **38**, 1209) und Trimethyl-p-benzbetain (S. 428) (MICHAEL, WING; WILLST., K.; JOHNSTON). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in Alkohol unter Rückfluß erhält man 4-Diäthylamino-benzoesäure und geringe Mengen 4-Monoäthylamino-benzoesäure (MICHLER, GRADMANN, *B.* **9**, 1913). Bei mehrtägigem Stehen von 4-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Äthyljodid und überschüssigem Kaliumhydroxyd in der Kälte entstehen 4-Diäthylamino-benzoesäure und Diäthylamino-benzoesäure-äthylester (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 197). Aus 4-Amino-benzoesäure in Alkohol gelöst und 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht nur 4-Diallylamino-benzoesäure (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 198). 4-Amino-benzoesäure liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol 4-Pikrylamino-benzoesäure (S. 429) (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). Gibt mit Pentamethylendibromid (Bd. I, S. 131) 4-Piperidino-benzoesäure (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B.* **40**, 858). Aus 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure in heißem Toluol oder besser in Chloroform bei Zimmertemperatur entsteht 4-[Diphenylmethylen-amino]-benzoesäure (S. 430) (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3522). Durch 6-stdg. Kochen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 4-Amino-benzoesäure in der 10-fachen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler entsteht 4-Amino-benzoesäure-methylester (S. 422) (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 158). Beim Schütteln von 4-Amino-benzoesäure, gelöst in verdünnter Natronlauge, mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat in der Kälte entsteht 4-Methylamino-benzoesäure (JOHNSTON, *Proc. Royal Soc. London, ser. A.* **78**, 87); in der Wärme erhält man daneben 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3739). Leitet man in eine Mischung von 4-Amino-benzoesäure und absol. Alkohol trocknen Chlorwasserstoff ein, so entsteht 4-Amino-benzoesäure-äthylester (S. 422) (H. SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921 Anm.; VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 135). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **27**, 1031. Erhitzt man 4-Amino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß, so erhält man Chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3257) (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 526). Versetzt man 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure in wenig Alkohol mit $^1/_2$ Mol.-Gew. 27,56%iger Formaldehydlösung, so entsteht N.N′-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 430) (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 52). Schüttelt man eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit (überschüssiger?) 40%iger Formaldehydlösung, so wird eine (polymere) 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) gebildet (H. EULER, A. EULER, *C.* **1905** I, 941). Eine (polymere) 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) entsteht auch, wenn man 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in Eisessig erhitzt (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1571). 4-Amino-benzoesäure, in möglichst wenig warmer verdünnter Salzsäure gelöst, gibt, mit Formaldehydlösung und Kaliumcyanid versetzt, 4-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure (S. 435) (HOU., AR., *B.* **41**, 1572). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und konz. Salzsäure bildet sich 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3258) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 939). Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chloral in Benzol erhält man N.N′-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 430) (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 939). 4-Amino-benzoesäure gibt mit Benzaldehyd in Alkohol 4-Benzalamino-benzoesäure (S. 430) (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4389). Durch Kondensation von 4-Amino-benzoesäure mit 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) in siedendem Eisessig entsteht 4-Formyl-azobenzol-carbonsäure-(4′) $OHC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2139) (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2520; *Am. Soc.* **27**, 1117). Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) wird von 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Salzsäure addiert unter Bildung des Hydrochlorids der 4-[2.4.α-Trioxy-benzylamino]-benzoesäure (S. 431) (GATTERMANN, *A.* **357**, 336). Beim gelinden Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit konz. Ameisensäure (D: 1,2) entsteht 4-Formamino-benzoesäure (ZEHRA, *B.* **23**, 3633). Läßt man Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) auf 4-Amino-benzoesäure auf dem Wasserbad einwirken, so erhält man N.N′-Bis-[4-carboxy-phenyl]-formamidin (S. 432) (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 743). Einw. von Kaliumcyanid und Formaldehyd auf 4-Amino-benzoesäure siehe oben. 4-Amino-benzoesäure gibt beim

Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig 4-Acetamino-benzoesäure (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). 4-Acetamino-benzoesäure entsteht auch bei Behandlung eines Neutralsalzes der 4-Amino-benzoesäure in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). Kocht man 4-Amino-benzoesäure mit Chloressigsäure und Soda in Wasser, so entsteht Phenylglycin-p-carbonsäure (S. 435) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **11**, 380). Durch Erhitzen der Alkalisalze von 4-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen im Druckgefäß auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 148179; *C.* **1904** I, 412) oder durch Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und 2-chlor-benzoesaurem Kalium in Amylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat und etwas Kupfer unter Rückfluß (ULLMANN, HOZ, *A.* **355**, 356) entsteht Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4′) (S. 435). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und Malonsäurediäthylester auf 165—170° entsteht N.N′-Malonyl-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 433) (v. POLLACK, *M.* **26**, 327). Bindung von Kohlendioxyd an 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 432. Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaure 4-Amino-benzoesäure in wäßr. Lösung entsteht 4-Ureido-benzoesäure (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 370; ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 329). Beim Zusammenschmelzen von 4-Amino-benzoesäure und Harnstoff entstehen 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) und Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4′) (S. 434) (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 369). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Methylharnstoff auf 110—115° erhält man 4-[ω-Methyl-ureido]-benzoesäure, 4-Ureido-benzoesäure und Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4′) (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 327, 328). Einw. von Carbodiphenylimid auf 4-Amino-benzoesäure s. u. Reaktion der 4-Amino-benzoesäure mit Glyoxylsäure: BOETTINGER, *Ar.* **233**, 206. 4-Amino-benzoesäure liefert mit Brenztraubensäure und Acetaldehyd in absol. Alkohol beim Erwärmen am Rückflußkühler 2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.6) (Syst. No. 3290) (v. MILLER, MEYER, *B.* **23**, 2262). Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung wird N-[4-Carboxy-phenyl]-β-[4-carboxy-phenylimino]-α′-phenyl-α-pyrrolidon $\begin{array}{l} H_2C\text{———————}C{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH\text{—}N(C_6H_4\cdot CO_2H)\text{—}CO \end{array}$ (Syst. No. 3221) gebildet (DOEBNER, FETTBACK, *A.* **281**, 4; vgl. v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**, 487; SIMON, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Beim Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) auf dem Wasserbad bildet sich Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (S. 435), in Gegenwart von etwas Pyridin das β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid] bezw. β-[4-Carboxyanilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid] (TROEGER, *J. pr.* [2] **60**, 508). 4-Amino-benzoesäure gibt mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei kurzem Erwärmen α-Chlor-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid], bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad α-Oxy-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (TR., *J. pr.* [2] **60**, 516, 519). Erhitzt man 4-Amino-benzoesäure mit Methylacetessigsäureäthylester allein, so entsteht in äußerst geringer Ausbeute α-Methyl-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (S. 436) (TR., *J. pr.* [2] **60**, 511). Erhitzt man die genannten Verbindungen in Gegenwart von etwas Pyridin, so bildet sich Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4′) (TR., *J. pr.* **60**, 513). Aus 4-Amino-benzoesäure und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure entsteht das β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril bezw. β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril (S. 435) (v. MEYER, *C.* **1908** II, 592; *J. pr.* [2] **78**, 503).

4-Amino-benzoesäure gibt mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge 4-Benzolsulfamino-benzoesäure (S. 437) (SCHROETER, *B.* **40**, 1615). Durch Erhitzen von 4-amino-benzoesaurem Natrium mit — nicht näher beschriebenem — Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin entsteht 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (S. 424) (MERCK, D. R. P. 189335; *C.* **1907** II, 2003). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Reaktion der 4-Amino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) (Höchster Farbw., D. R. P. 180291; *Frdl.* **8**, 998; *C.* **1907** I, 1365). Erhitzt man äquimolekulare Mengen 4-Amino-benzoesäure und Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol, so erhält man 4-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid (S. 434) (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 539). Bei 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzoesäure und 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERS Hydrol) (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol auf dem Wasserbad bildet sich N-[4-Carboxy-phenyl]-leukauramin (S. 436) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **35**, 374).

Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) im geschlossenen Rohr bei 50° entsteht 4-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure (S. 430) (LADENBURG, *B.* **6**, 130). Einw. von Paraldehyd auf 4-Amino-benzoesäure s. S. 420. Kondensation von 4-Amino-benzoesäure mit Gallocyaninfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 166679; *C.* **1906** I, 620.

Biochemisches Verhalten. 4-Amino-benzoesäure passiert den Tierkörper unverändert (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* **3**, 371; vgl. GIBBS, HARE, *Am.* **11**, 446).

Verwendung. Verwendung der 4-Amino-benzoesäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: Soc. St. Denis, D. R. P. 29991; *Frdl.* **1**, 539; BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 86314; *Frdl.* **3**, 614, 617, 620; **4**, 795; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 76127; *Frdl.* **3**, 746. *Farbenreaktionen* der 4-Amino-benzoesäure: OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **117**, 118; **120**, 100; *A. ch.* [7] **4**, 529.

Salze. Kupfersalz. Dunkelgrüner körniger Niederschlag (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 16). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BEI., G.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot C_7H_6O_2N$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit Bleiacetat ausfällt (LADENBURG, *B.* **6**, 130). — $C_7H_7O_2N + 2HF$. Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, *Z. a. Ch.* **45**, 50). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Blätter oder Säulen (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 265). — $2C_7H_7O_2N + H_2SO_4$. Krystallbüschel (aus schwefelsäurehaltigem Wasser) (BEI., G.). Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Wird, aus Wasser umkrystallisiert, bald gelb und braun; zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3740). Schwer löslich in kaltem Wasser (BEI., G.). — $C_7H_7O_2N + H_3PO_4$. Nadeln (aus Phosphorsäurelösung oder Wasser). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262). — Neutrales Oxalat $2C_7H_7O_2N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol) (BOETTINGER, *Ar.* **233**, 202). Schmilzt oberhalb 275° (ANSELMINO, *C.* **1906** I, 753). — Saures Oxalat $C_7H_7O_2N + C_2H_2O_4$. Schmilzt oberhalb 275° (ANSELMINO, *C.* **1906** I, 753).

Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

4-Amino-benzoesäure-methylester $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 4-Amino-benzoesäure in der 10-fachen Menge Methylalkohol 6 Stunden am Rückflußkühler (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 158). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 112° (E., O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,42 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 559, 572). Zerfällt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter, sirupöser Phosphorsäure auf 150° in Anilin und Kohlendioxyd (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* **4**, 754. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Gelbliche Platten (J.). — Salz der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) $C_8H_9O_2N + C_7H_8O_4S$. Blättchen. F: 216—217° (Zers.) (RITSERT, D. R. P. 147790; *C.* **1904** I, 131).

4-Amino-benzoesäure-äthylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitrobenzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 390) durch Reduktion mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* **303**, 278). Man leitet in eine Mischung von 100 g 4-Amino-benzoesäure und 500 ccm absolutem Alkohol etwa 10 Stdn. trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt über Nacht stehen und spült dann mit Wasser auf zerriebene Soda (H. SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921 Anm.; VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 135). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther). F: 91—92° (VORL., MEY.), 91° (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 560). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,88 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (J.). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **27**, 1031. Über das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd vgl. v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4377. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* **4**, 754. Findet unter der Bezeichnung Anästhesin als Lokalanästhetikum Verwendung (*C.* **1902** I, 1415). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [1926], S. 65. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Platten (aus Methylalkohol). F: 206—207° (J.). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) $C_9H_{11}O_2N + C_7H_8O_3S$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 185—187° (RITSERT, D. R. P. 150070; *C.* **1904** I, 975). — Salz der Toluol-ω-sulfonsäure (Bd. XI, S. 116). Blättchen. Zersetzt sich bei 235° (Höchster Farbw., D. R. P. 147580; *C.* **1904** I, 130). — Salz der Benzoldisulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 199) $2C_9H_{11}O_2N + C_6H_6O_6S_2$. Prismen. Zersetzt sich bei 235°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (R., D. R. P. 150070). — Salz der Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234) $C_9H_{11}O_2N + C_6H_6O_4S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201—203°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Äther (RITSERT, D. R. P. 147790; *C.* **1904** I, 131). — Basisches Salz der Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) $2C_9H_{11}O_2N + C_6H_6O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159° (R., D. R. P. 147790). — Neutrales Salz der Phenol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{11}O_2N + C_6H_6O_4S$. Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 196—198° (R., D. R. P. 147790), 195°; leicht löslich in Alkohol (R., *C.* **1909** II, 2031). Wurde unter dem Namen Subcutin in den Handel gebracht (R., *C.* **1909** II, 2031). — Salz einer Anisolsulfonsäure (vgl. Bd. XI, S. 235, 242) $C_9H_{11}O_2N + C_7H_8O_4S$. *B.* Aus Anisolsulfonsäure (erhalten durch Sulfurieren von Anisol auf dem Wasserbade) und 4-Amino-benzoesäureäthylester (R., D. R. P. 149345; *C.* **1904** I, 846). Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Salz der Phenoldisulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 250) $2C_9H_{11}O_2N + C_6H_6O_7S_2$. Krystalle. F: 220—221°; wird durch Wasser zersetzt (R., D. R. P. 147790). — Salz der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) $C_9H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_4S$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser,

schwer in kaltem Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 181324; *C.* **1907** I, 1651). — Salz einer Guajacolsulfonsäure (vgl. Bd. XI, S. 295) $C_9H_{11}O_2N + C_7H_8O_5S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175°; löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (R., D. R. P. 149345).

4-Amino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_9H_{10}O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenchlorhydrin durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 390) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 35—40° (H. F.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 86—87°.

4-Amino-benzoesäure-propylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure mit Propylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure (Fritzsche & Co., D. R. P. 213459; *C.* **1909** II, 1025). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-propylesters (Bd. IX, S. 391) mit Zinn und Salzsäure (Fr. & Co.). — Prismen. F: 73° bis 74°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Wasser (Fr. & Co.). Wirkt stärker anästhesierend als Anästhesin (S. 422) (Fr. & Co.). Wurde als „Propäsin" in den Handel gebracht (*C.* **1908** II, 2030).

4-Amino-benzoesäure-isopropylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Isopropylalkohol mittels Chlorwasserstoffs oder aus 4-amino-benzoesaurem Natrium mit Isopropyljodid in Isopropylalkohol (Bayer & Co., D. R. P. 211801; *C.* **1909** II, 321). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-isopropylesters (Bd. IX, S. 391) mit aktiviertem Aluminium oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. & Co.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wirkt anästhesierend. — Sulfat. Rosettenförmig gruppierte Blättchen.

4-Amino-benzoesäure-[β-chlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{12}O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-isopropyl]-esters (Bd. IX, S. 391) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei 10—15° (Höchster Farbw., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 186°.

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-esters (Bd. IX, S. 391) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei 10—15° (H. F., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 124°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester). F: 172°.

4-Amino-benzoesäure-d-amylester (vgl. Bd. I, S. 385) $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung der 4-Amino-benzoesäure in linksdrehendem Amylalkohol (Guye, Babel, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **7**, 31, 33; *C.* **1899** I, 467). — F: 27—30°; Kp_{35}: 215°; D^{75}: 1,050; n_D^{75}: 1,5369 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) $[\alpha]_D^{75}$: +5,47° (Guye, *Bl.* [3] **25**, 550).

4-Amino-benzoesäure-β-naphthylester $C_{17}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-β-naphthylesters (Bd. IX, S. 392) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade (Reverdin, Crépieux, *B.* **35**, 3418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, ziemlich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin. — $2\,C_{17}H_{13}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{14}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Guajacolesters der 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 392) mit Schwefelammonium (Riedel, D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[4-amino-benzoat] $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Eugenolesters der 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 392) mit Schwefelammonium (R., D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868). — Blättchen. F: 156°.

4-Amino-benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 15 g Zinnfolie unterhalb 35° auf die Suspension von 5 g 4-Nitro-benzoesäure-[β-azido-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 391) in 50 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm

absol. Alkohol einwirken (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1869). — Tafeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf bei 78° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird bei 105° wasserfrei, schmilzt dann bei 122,5° und ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Chloroform und Petroläther. — Pikrat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172—175°. Mäßig löslich in Alkohol.

4-Amino-benzoesäure-[β-dimethylamino-äthyl]-ester $C_{11}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-dimethylamino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 393) (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Krystalle (aus Äther). F: 120—121°. — Monohydrochlorid. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 185—186°.

4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{20}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von 4-Amino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mittels konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-methylester mit β-Diäthylamino-äthylalkohol am Rückflußkühler (H. F., D. R. P. 172568; *C.* **1906** II, 473). Durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der 4-Amino-benzoesäure mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin auf 120—130° (E. MERCK, D. R. P. 189335; *C.* **1907** II, 2003). Durch Erwärmen des 4-Amino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-esters mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100—110° H. F., D. R. P. 194748; *C.* **1908** I, 1004). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 393) mit Zinn und Salzsäure (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). Durch reduktive Spaltung des Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-diäthylamino-äthyl]-esters (Syst. No. 2139) mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. F., D. R. P. 180292; *C.* **1907** I, 1365). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 51° (H. F., D. R. P. 179627, 194748; HÖGER, *C.* **1905** II, 1817). Wasserfreie Krystalle (aus Ligroin). F: 58—59° (Hö.), 58—60° (H. F., D. R. P. 179627), 59—60° (H. F., D. R. P. 172568). — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nädelchen (aus absolutem Alkohol). F: 156° (H. F., D.R.P. 179627, 194748; E. MERCK, D.R.P. 189335). Sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D.R.P. 179627; Hö.). Physiologische Wirkung: LÄWEN, *A. Pth.* **56**, 145. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [1926], S. **464**. Findet unter dem Namen Novocain Verwendung als Anästhetikum (Hö.).

4-Amino-benzoesäure-[β-diisopropylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-diisopropyl-amino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 394) (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 48°. — Monohydrochlorid. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 195°.

4-Amino-benzoesäure-[β-diisobutylamino-äthyl]-ester $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. — Monohydrochlorid. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 195°.

4-Amino-benzoesäure-[β-diisoamylamino-äthyl]-ester $C_{19}H_{32}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 44—45° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 154°.

4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-isopropyl]-ester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-ester $C_{14}H_{23}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Prismen (aus Benzol). F: 109° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropyl]-ester $C_{18}H_{31}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. F: 49° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

4-Amino-benzoesäure-[diäthylamino-trimethylcarbin]-ester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Öl. — Monohydrochlorid. F: 183—184° (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

4 - Amino - benzoesäure - [methyl - (diäthylaminomethyl) - äthyl - carbin] - ester $C_{16}H_{26}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

4-Amino-benzoesäure-[(diäthylaminomethyl)-diäthyl-carbin]-ester $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363).

γ-Diäthylamino-propylenglykol-mono-[4-amino-benzoat] $C_{14}H_{22}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Mono-[4-nitro-benzoat] des γ-Diäthylamino-propylenglykols (Bd. IX, S. 394) durch Reduktion (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Dickes Öl.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-bis-[4-amino-benzoat] $C_{21}H_{27}O_4N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 179627; *C.* **1907 I**, 1363). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 132—133°.

α-[4-Amino-benzoyloxy]-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_4N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot N(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des α-[4-Nitro-benzoyloxy]-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylesters (Bd. IX, S. 394) mit Zinn und Salzsäure (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 240). — $C_{15}H_{22}O_4N_2 + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser. Ist ein Lokalanästhetikum.

4-Amino-benzamid $C_7H_8ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 394) in siedendem Wasser mit Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 144). Aus 4-Amino-benzonitril (s. u.) durch Erwärmen mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 483). — Hellgelbe Krystalle. Enthält $^1/_4$ Mol. H_2O, das bei 170° entweicht (BEI., REICH.). F: 182,9° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290), 178—179° (BEI., REICH.; BO., KO.). In Wasser viel weniger löslich als 3-Amino-benzamid (BEI., REICH.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* **21**, 322; durch Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 410. Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* **4**, 753.

4-Amino-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{12}ON_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* **4**, 753.

4-Amino-benzoesäure-[2.4-diamino-anilid], 2.4-Diamino-1-[4-amino-benzamino]-benzol $C_{13}H_{14}ON_4$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] (Bd. XII, S. 755) mit Eisen und Salzsäure bei 90—95° (Höchster Farbw., D. R. P. 70862; *Frdl.* **3**, 34). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, sonst sehr wenig löslich. Die Salze sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Gibt im Vakuum bei 250° 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3747).

4-Amino-benzonitril $C_7H_6N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 397) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (ENGLER, *A.* **149**, 302), mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* **7**, 1322; vgl. BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 481), mit Zinnchlorür und Salzsäure (BO., K.). Bei der Destillation von 4-Ureido-benzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid (GRIESS, *B.* **8**, 861). — Prismen oder Tafeln. Monoklin prismatisch (ROGERS, *Am. Soc.* **25**, 482; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 175). F: 85,5—86° (korr.) (BO., K.), 86° (GR.). Destilliert nicht ganz unzersetzt (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (F.; E.), in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure (BO., K.). — Wird durch konz. Natronlauge erst beim Sieden angegriffen; alkal. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt 4-Amino-benzamid (BO., K.). — $C_7H_6N_2 + HCl$. Weißer krystallinischer Niederschlag oder blättrige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (F.). — $2\,C_7H_6N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E.).

4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{17}N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-4-nitro-benzamidin (Bd. XII, S. 273) mit Zinn und Salzsäure (WEITH, *B.* **12**, 104). Aus 3 Vol. Anilin und 1 Vol. Tetrachlorkohlenstoff bei etwa 30-stdg. Erhitzen auf 170—180° (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 351), leichter aus 2 Tln. Anilin und 1 Tl. Tetrabromkohlenstoff beim Sieden (BOLAS, GROVES, *A.* **160**, 173). Durch Eintragen von 1 Tl. Trichlormethansulfochlorid (Bd. III, S. 19) in 4 Tle. Anilin (MICHLER, WALDER, *B.* **14**, 2174). — Tafeln oder Nädelchen (aus Alkohol). F: 198° (W., *B.* **12**, 104). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (A. W. H.), ziemlich schwer in Alkohol (W., *B.* **12**, 104). Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Benzonitril, Diphenylamin, Blausäure und Ammoniak (W., *B.* **10**, 361). Wird beim 12—15-stdg. Erhitzen mit 1 Vol. rauchender Salzsäure + 1 Vol. Wasser auf 155—160° in Anilin und 4-Amino-benzoesäure (W., *B.* **12**, 105), mit konz. Salzsäure bei 190—195° in Anilin und Kohlendioxyd gespalten (W., *B.* **10**, 359). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Kohlendioxyd und Sulfanilsäure (W., *B.* **10**, 360). — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl$. Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 280—281° (A. W. H.), 280—282° (WEITH). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. H.; WEITH). — $2\,C_{19}H_{17}N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Salzsäure (A. W. H.).

4-Amino-benzamidoxim $C_7H_9ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ bezw. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus 10 g 4-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 398), gelöst in 250 g konz. Salzsäure, mit 37 g Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur (WEISE, *B.* **22**, 2428). — Gelbe Blätter. Bräunt sich bei 160° und schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird von Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Salzsaures Salz. Hygroskopische Prismen.

2. Derivate der 4-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen, Mono- und Dicarbonsäuren.

4-Methylamino-benzoesäure $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen von Magnesium und Methyljodid mit dem Zweifachen der äquivalenten Menge Methylanilin im Kohlendioxydstrom auf 190—200° und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Salmiaklösung (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3739). Aus 4-Amino-benzoesäure durch Kochen mit Methyljodid und Ätzkali in Methylalkohol (JAFFÉ, *H.* **43**, 394; *B.* **38**, 1209; vgl. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc. London, ser. A.* **78**, 87; *C.* **1906** II, 1006). Neben 4-Dimethylamino-benzoesäure beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung (H., SCH.; JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006). Zur Trennung von 4-Methylamino-benzoesäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure behandelt man das Gemisch in saurer Lösung mit Natriumnitrit; die erhaltene rohe 4-Methylnitrosamino-benzoesäure wird durch alkoh. Salzsäure in 4-Methylamino-benzoesäure-äthylester übergeführt und dieser sodann durch Erhitzen mit Natronlauge verseift (H., SCH.). 4-Methylamino-benzoesäure findet sich im Harn von Kaninchen, denen längere Zeit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eingegeben worden ist (JA.). — Nadeln (aus Benzol oder aus Wasser). F: 155—157° (JA.), 161° (korr.) (H., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, heißem Benzol und heißem Wasser (JA.). Elektrolytische Dissoziationskonstanten: JOHNSTON; vgl. indessen H., SCH., *B.* **42**, 3745. Färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett, in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Ferrosulfat violett (JA.). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin (Bd. XII, S. 770) (BLANKSMA, *R.* **21**, 276). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Nadeln (JA.). — $AgC_8H_8O_2N$. Nadeln. Zersetzt sich leicht (JA.).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 4-Methylamino-benzoesäure mit Chlorwasserstoff und Kochen unter Rückfluß (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 564). — Blättchen (aus Ligroin). F: 75—76°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}08 \times 10^{-12}$ (ermittelt aus der Verteilung zwischen Benzol und wäßr. Salzsäure).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von nicht ganz mit Chlorwasserstoff gesättigtem absol. Alkohol auf 4-Methylnitrosamino-benzoesäure (S. 437) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3743). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65—67°. Löslich in den meisten organischen Mitteln. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Tafeln. F: 173°.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von 4-Methylamino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mittels Mineralsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Monohydrochlorid. F: 106—109°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitril $C_8H_8N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 4-Methylnitrosamino-benzonitril (S. 437) mit Salzsäure, vorteilhaft unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Zinnchlorür (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1741). — Weiße Krystalle (aus Wasser). F: 85—86°.

4-Dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man bringt Methyljodid mit Magnesium in absol. Äther in Reaktion, tropft Methylanilin zu, leitet unter Kühlung Kohlendioxyd in die Mischung, erhitzt das entstandene Öl im Druckrohr auf ca. 200° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Essigsäure (HOUBEN, *B.* **37**, 3979; HOU., SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3736; vgl. HOU., FREUND, *B.* **42**, 4821). Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Methyljodid und Magnesiumspänen, Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt, Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 215° und Zersetzen der Magnesiumverbindung (HOU., FREUND, *B.* **42**, 4819). Man erhitzt ein Gemisch aus Dimethylanilin und Dimethylanilin-hydrojodid mit Magnesiumspänen, leitet, sobald die Reaktion beginnt, Kohlendioxyd ein, steigert die Temperatur langsam auf 190°, später auf 225° und zersetzt schließlich mit Essigsäure (HOU., SCH., *B.* **42**, 3747). Man führt Dimethylanilin durch Erwärmen mit überschüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 50° in 4-Dimethylamino-benzoylchlorid über

und behandelt dieses mit Wasser (MICHLER, *B.* **9**, 400). Durch Oxydation von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumchlorid, erhalten durch Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Methylalkohol im Druckrohr auf ca. 210°, mit Permanganat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Ammoniak unter Druck (PINNOW, *B.* **32**, 1407). Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit konz. Kalilauge (ROUSSET, *Bl.* [3] **11**, 318). Man läßt 4-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. konz. Natronlauge mehrere Tage stehen (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 411 Anm. 1) oder erhitzt mit 3 Mol.-Gew. Ätzkali 3 Stdn. auf dem Wasserbad (MICHLER, *B.* **9**, 401). Neben 4-Methylamino-benzoesäure durch Methylierung von 4-Amino-benzoesäure mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung (HOU., SCH., *B.* **42**, 3739). Aus 4-Methylamino-benzoesäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006). Beim Verseifen von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) mit alkoh. Kali (FOLIN, *Am.* **19**, 333; AHRENS, *B.* **20**, 2958). Beim Erhitzen von 1 Tl. 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) mit 2 bis 3 Tln. Natronkalk, solange noch Dimethylanilin überdestilliert (BISCHOFF, *B.* **22**, 341). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1916) (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3491) oder von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester (GUYOT, *C. r.* **144**, 1052; *Bl.* [4] **1**, 935, 938) mit konz. Schwefelsäure auf 120°. Durch Erhitzen der Lösung von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäurechlorid in Benzol auf dem Wasserbad und Zersetzung des entstandenen 4-Dimethylamino-benzoylchlorids mit überschüssiger Sodalösung (STAU., STO.). Eine weitere Bildung s. im Artikel Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure (s. u.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (BI.), 235° (MI.), 235—236° (JO.), 238—239° (PI.), 240° (HOU., SCH.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (JO.), unlöslich in verd. Essigsäure (MI.); löslich in Salzsäure und Kalilauge (MI.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: $9{,}4\times10^{-6}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung); Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $3{,}25\times10^{-12}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit in Wasser bei Zusatz von Salzsäure) (JO.). — Bei der Reduktion der 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Natrium und Amylalkohol bei Siedetemperatur entstehen Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7), 4-Dimethylamino-hexahydrobenzoesäure (S. 301), wenig Valeriansäure und andere Produkte (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2829; EI., D. R. P. 28441; *Frdl.* **4**, 1317). 4-Dimethylamino-benzoesäure gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure bei höchstens 5° N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 714), 4-Methylnitrosamino-benzoesäure (S. 437) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) (BAUDISCH, *B.* **39**, 4293). Gibt mit verd. Salpetersäure bei 30° N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure, mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) und N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (REVERDIN, *B.* **40**, 2444; *Bl.* [4] **1**, 619; *C.* **1907** II, 233). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure teilweise entmethyliert (GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 859, 870). Die Veresterung durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff erfolgt leichter als bei N-Methyl-anthranilsäure und viel leichter als bei N.N-Dimethyl-anthranilsäure (WILLSTÄTTER, KAHN). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anhydrid, das mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid krystallisiert (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1365; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 324). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: Höchster Farbw., D. R. P. 34463; *Frdl.* **1**, 88. — $AgC_9H_{10}O_2N$ (AHRENS, *B.* **20**, 2958).

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Chlorwasserstoff und Kochen am Rückflußkühler (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 566). Beim 6—7-stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* **22**, 343). Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain (S. 428) auf 255° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 415). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102° (B.; J.). Kp: 304—305° (korr.) (W., K.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (B.); 0,16 g lösen sich in 1 l Wasser bei 25° (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}34\times10^{-12}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit in Wasser bei Salzsäurezusatz (J.).

Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure $C_{15}H_{19}O_8N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_9O_6$. *B.* Tritt nach Verfütterung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd an Kaninchen im Harn auf (JAFFÉ, *H.* **43**, 378). — Nadeln (aus heißem Wasser oder heißem Alkohol). Beginnt bei 198° sich zu zersetzen und schmilzt bei 205—206° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, löslich in Methylalkohol und Aceton; leicht löslich in Alkalien und Säuren; aus letzteren fällbar durch Natriumacetat. Ist in saurer Lösung linksdrehend. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Zerfällt bei 4-stdg. Kochen mit der 50-fachen Menge Wasser in Glykuronsäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure. — $AgC_{15}H_{18}O_8N$. Löslich in Ammoniak. Ziemlich lichtbeständig. — $Ca(C_{15}H_{18}O_8N)_2 + 2H_2O$. — $Ba(C_{15}H_{18}O_8N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei.

[4-Dimethylamino-benzoesäure]-anhydrid $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO]_2O$. *B.* Wird als Verbindung mit Krystallessigsäureanhydrid erhalten beim Kochen von 1 Tl. 4-Dimethylamino-benzoesäure mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (ASKENASY, V. MEYER, *B.* **26**, 1365; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 324). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid) mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid (v. D. H.). Verwittert unter Abgabe von Essigsäureanhydrid. Schmilzt zunächst bei 109° (A., V. M.; v. D. H.), wird dann unter Abgabe von Essigsäureanhydrid nach und nach fest, um bei weiterem Erhitzen bei etwa 200° zu sintern und bei 218° zu schmelzen (v. D. H.).

4-Dimethylamino-benzoylchlorid $C_9H_{10}ONCl$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit überschüssigem Phosgen (Bd. III, S. 13) im geschlossenen Rohr auf 50° (MICHLER, *B.* **9**, 400). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 34463; *Frdl.* **1**, 88). Beim Erhitzen der Lösung von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorid (Syst. No. 1916) in Benzol auf dem Wasserbade (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3492, 3494). — Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure (M.). Kondensiert sich mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Phosphorchloriden usw. zu Triphenylmethanfarbstoffen (H. F.).

4-Dimethylamino-benzamid $C_9H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid durch Ammoniak (BAEYER & Co., D. R. P. 77329; *Frdl.* **4**, 173). — Nädelchen. F: 206°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Dimethylanilin und Zinkchlorid auf 160—200° Auramin (S. 91).

4-Dimethylamino-benzonitril $C_9H_{10}N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim (S. 35) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1740). Aus N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) durch Diazotierung und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kaliumkupfercyanür (FOLIN, *Am.* **19**, 333; vgl. AHRENS, *B.* **20**, 2958). — Tafeln. F: 76° (SA., ST.), 75—76° (FO.). Kp_{758}: 318° (korr.); mit Wasserdampf flüchtig (SA., ST.). — Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure 4-Methylnitrosamino-benzonitril (S. 437), mit der 20-fachen Menge konz. Schwefelsäure und der berechneten Menge Kaliumnitrat 3-Nitro-4-dimethylamino-benzamid (S. 442) (SA., ST.). Gibt mit alkoh. Kali 4-Dimethylamino-benzoesäure (A.; FO.). Gibt beim Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten, alkoh.-ammoniakalischen Lösung auf 100° 4-Dimethylamino-thiobenzamid (S. 447) (F. SA., L. SA., *B.* **38**, 525).

4-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-p-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Zur Gewinnung des Jodids (4-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylats) gibt man zu einer methylalkoholischen Lösung von 4-Amino-benzoesäure überschüssige Kalilauge und 3 Mol.-Gew. Methyljodid und läßt dann unter zeitweiligem Zusatz von Kalilauge bis zur neutralen Reaktion 4 Tage stehen; man gießt von dem ausgeschiedenen Kaliumjodid ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 196); man löst in Wasser, säuert mit Jodwasserstoffsäure an, filtriert von der in nicht unbeträchtlicher Menge ausfallenden 4-Dimethylamino-benzoesäure ab und fällt mit Jod das Perjodid aus; mit Wasserdampf behandelt, zerfällt das Perjodid unter Bildung des Jodids (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 415). — Salze. Jodid $C_{10}H_{14}O_2N\cdot I$. Tafeln. F: 233° (MI., WING). 1 Tl. löst sich bei 15° in 24,2 Tln. Wasser (WILL., K.). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Prismen (MI., WING).

Anhydrid, 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-p-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_3N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 4-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat (s. o.) mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtriert und dampft ein (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 196). — Tafeln (aus Alkohol) mit 1 H_2O (MICHAEL, WING; WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 415). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 255° (MI., WING.; WILL., KA.). Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $3,23\times10^{-11}$ (bestimmt aus dem Hydrolysegrad des Jodids $C_{10}H_{14}O_2N\cdot I$ (s. o.), der durch Verseifung von Methylacetat ermittelt wurde) (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 566). — Wird beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt quantitativ in 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester umgelagert (WILL., KA., *B.* **37**, 415). Wird von Natriumamalgam in Trimethylamin und Benzoesäure gespalten (WILL., KA., *B.* **37**, 1858). — Wird im Kaninchenorganismus teilweise zu 4-Dimethylamino-benzoesäure und 4-Monomethylamino-benzoesäure abgebaut (HILDEBRAND, *B. Ph. P.* **7**, 440).

[4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester]-jodmethylat $C_{11}H_{16}O_2NI$ = $(CH_3)_3NI\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 110° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 411; vgl. JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 567). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol (W., K.). Zur Ermittlung der Dissoziationskonstante vgl. JOHNSTON.

4-Äthylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Diäthylamino-benzoesäure und N-Äthyl-anthranilsäure, wenn man Äthyljodid und Magnesium auf Äthylanilin oder ein Gemisch von Äthylanilin und Diäthylanilin einwirken läßt, das Reaktionsprodukt auf ca. 215—220°, dann unter Kohlensäuredruck auf 220—230° erhitzt und schließlich die Magnesiumverbindung zerlegt (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4822). — Krystalle (aus Benzol). F: 177—178°. Löslich in den meisten organischen Solvenzien.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{24}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Äthylamino-benzoesäure und β-Diäthylamino-äthylalkohol mittels Mineralsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). — Öl. Löslich in Alkohol und Äther. — Monohydrochlorid. F: 119—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Methyläthylamino-benzoesäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Äthylanilin mit Methyljodid und Magnesium, Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kohlendioxyd auf 200—220° und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Essigsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3748, 3749). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, schwer in Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

4-Diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Äthylanilin und Diäthylanilin mit Äthyljodid und Magnesium im Kohlendioxydstrom auf 235° und Zersetzung der Magnesiumverbindung (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3749); vgl. auch den Artikel 4-Äthylamino-benzoesäure. Man behandelt Diäthylanilin erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei gelinder Wärme mit Phosgen und zersetzt das gebildete 4-Diäthylamino-benzoylchlorid mit Wasser (MICHLER, GRADMANN, *B.* **9**, 1913). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 3 Mol.-Gew. alkoh. Kali (M., G.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188° (M., G.), 193° (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4822). Unlöslich in verd. Essigsäure (M., G.). — Liefert mit 4 Mol.-Gew. Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure, 4-Äthylnitrosamino-benzoesäure, 3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure, 4-Nitro-diäthylanilin und N-Nitroso-N-äthyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 728) (BAUDISCH, *B.* **39**, 4297). Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure, 2.4-Dinitro-diäthylanilin, 2.4-Dinitro-äthylanilin, 2.4.6-Trinitro-äthylanilin und unter Umständen auch 4-Nitro-diäthylanilin (REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1726; *C.* **1909** II, 606). — $AgC_{11}H_{14}O_2N$ (M., G.). — $2\,C_{11}H_{15}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (M., G.).

Äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd, Äthylalkohol und 3 Mol.-Gew. Äthyljodid in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 197). Durch Erwärmung der Lösung von 4-Diäthylamino-benzoesäure in Alkohol mit konz. Schwefelsäure (FOLIN, *Am.* **19**, 331; REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1727). — Tafeln (aus Alkohol). F: 43° (F.). Kp: 312—314° (M., W.). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; verbindet sich mit Säuren (M., W.). — Wird durch wäßriges und alkoholisches Ammoniak bei 100° nicht angegriffen (F.). Gibt bei der Nitrierung stets 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure-äthylester und, abhängig von den Versuchsbedingungen, auch 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylester, sowie 2.4.6-Trinitro-äthylanilin (REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1728).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{17}H_{28}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von 4-Diäthylamino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 180291; *C.* **1907** I, 1365). — Öl. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). F: 162—163°. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf die Salzsäureverbindung der 4-Diäthylamino-benzoesäure, erhalten durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 4-Diäthylamino-benzoesäure in Chloroform, und Behandlung des so entstandenen Säurechlorids mit Ammoniak (FOLIN, *Am.* **19**, 330). — Weiße Krystalle. F: 136—137°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

4-Diallylamino-benzoesäure $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt ein Gemisch aus 4-Amino-benzoesäure, 3 Mol.-Gew. Allyljodid, überschüssigem Kaliumhydroxyd und Alkohol in der Kälte stehen (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 198). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Pikrylamino-benzoesäure, 2.′4.′6′-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Pikrylchlorid in Alkohol (WEDEKIND, *B.* **33**, 431). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 292—293°.

4-Methylanilino-benzoesäure, N-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn man eine mit Phosgen (Bd. III, S. 13) gesättigte Lösung von N-Methyl-diphenylamin (Bd. XII,

S. 180) in Benzol im Druckrohr auf 100° erhitzt; man zersetzt das Chlorid mit Wasser (MICHLER, SARAUW, *B.* **14**, 2180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184°. — Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 200° in Kohlendioxyd, Methylchlorid und Diphenylamin. — $AgC_{14}H_{12}O_2N$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N)_2$. Blättchen.

4-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) im geschlossenen Rohr bei 50° (LADENBURG, *B.* **6**, 130). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Zerfällt bei 210—260° in Kohlendioxyd und [β-Oxy-äthyl]-anilin (Bd. XII, S. 182). Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_9H_{11}O_3N + HNO_3$. Tafeln und Prismen.

N.N'-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäure] $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 5 g 4-Amino-benzoesäure, gelöst in wenig Alkohol, und 2 ccm 27,56%iger Formaldehydlösung (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 52). — Weißer, amorpher, Wasser zurückhaltender Niederschlag. Schmilzt wasserhaltig bei 161—162°, bei 100° getrocknet bei 167° bis 168°. Löslich in Alkohol und Aceton, sonst sehr wenig löslich bis unlöslich.

Polymere 4-Methylenamino-benzoesäure $[C_8H_7O_2N]_x = [CH_2:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_x$.

Präparat von Houben, Arnold. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure in Eisessig mit Chlor-dimethyl-sulfat (Bd. I, S. 582) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1571). — Beginnt bei 220° sich dunkel zu färben; zersetzt sich bei etwa 250°.

Präparat von H. Euler, A. Euler. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit (überschüssiger?) 40%iger Formaldehydlösung (H. EULER, A. EULER, *C.* **1905** I, 941). — Weißer, Wasser zurückhaltender Niederschlag. Enthält, bei 85° getrocknet, noch $^1/_2$ H_2O auf $1C_8H_7O_2N$. Zersetzt sich bei 207°. Löslich in kalten Alkalien und Säuren.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-benzoesäure] $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Chloral und 4-Amino-benzoesäure in Benzol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* **31**, 939). — Krystalle (aus Eisessig). F: 215—220° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff.

4-Benzalamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzaldehyd (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4389). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 193,5°.

4-[4-Methyl-benzalamino]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 4-Methyl-benzaldehyd (M., F., *B.* **42**, 4389). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 241°.

4-Cuminalamino-benzoesäure $C_{17}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cuminaldehyd (Bd. VII, S. 318) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (M., F., *B.* **42**, 4389). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 245°.

4-[Diphenylmethylen-amino]-benzoesäure, Benzophenon-[4-carboxy-anil] $C_{20}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure, gelöst in Chloroform (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3522). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

4-Salicylalamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Salicylaldehyd in Alkohol (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4384; SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1945, 1948). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265—266° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, löslich in Äther, Benzol, Petroläther (SE., SH.). Ist phototrop — wird im direkten Sonnenlicht orangerot, um im Dunkeln wieder blaßgelb zu werden — und in beiden phototropen Formen thermotrop: die gelbe Form wird beim Erwärmen blutrot; auch die bei Belichtung entstandene Form nimmt durch Erhitzen eine tiefere Färbung an (M., F.; SE., SH.). — $NaC_{14}H_{10}O_3N$. Gelbe Prismen. Ist thermotrop (SE., SH.). — $Ca(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Gelbliche Blättchen. Thermotrop (SE., SH.). — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Gelbliche Nadeln. Thermotrop (SE., SH.).

4-[2-Methoxy-benzalamino]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) (MANCHOT,

FURLONG, *B.* **42**, 4389; SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* **95**, 1949). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Wird bei starker Abkühlung farblos (M., F.). F: 225,5° (korr.) (SE., SH.), 227° (M., F.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther; die Lösung in Eisessig ist gelb, die anderen sind farblos; ist schwach thermotrop (SE., SH.).

4-Salicylalamino-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-methylester und Salicylaldehyd in Alkohol (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4383). — Verfilzte Masse gelber bis gelblicher Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° dunkler, rötlich, beim Erkalten wieder hell. Wird bei starker Abkühlung farblos. F: 145°. Die Lösung in Amylalkohol ist beim Sieden dunkler als bei Zimmertemperatur.

4-Salicylalamino-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Existiert in einer gelben und einer roten Form[1]).

a) Gelbe Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 3034). *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Salicylaldehyd in konzentrierter alkoholischer Lösung, wenn man rasch krystallisieren läßt (M., F., *B.* **42**, 3031, 3032). Aus der roten Form, wenn man sie einige Zeit in amylalkoholischer Lösung kocht und dann abkühlt (M., F., *B.* **42**, 3033). Durch Schmelzen der roten Form (M., F., *B.* **42**, 3035). — Gelbe sechsseitige Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 87,5° (M., F., *B.* **42**, 3032). Die Löslichkeit der gelben Form in Alkohol ist zunächst größer als die der roten Form, doch findet man infolge Ausbildung eines Gleichgewichtes nach einiger Zeit die gleiche Löslichkeit (M., F., *B.* **42**, 3035). — Wird im Sonnenlicht rot; im Dunkeln kehrt die gelbe Farbe wieder (M., F., *B.* **42**, 4385). Bei starker Abkühlung wird die gelbe Form fast farblos (M., F., *B.* **42**, 4385). — Hydrochlorid. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende benzolische Lösung der gelben Form (M., F., *B.* **42**, 4386). Gelber krystallinischer Niederschlag; schmilzt bei 175—180° nach vorherigem Sintern; liefert beim Verreiben mit Wasser die gelbe Ausgangsform zurück (M., F., *B.* **42**, 4387).

b) Rote Form. Das Mol-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (M., F., *B.* **42**, 3035). *B.* Man läßt eine Lösung der gelben Form langsam krystallisieren (M., F., *B.* **42**, 3031). Beim längeren Stehen der gelben Form mit Alkohol oder Amylalkohol (M., F., *B.* **42**, 3033). — Orangerote prismatische Krystalle. Schmilzt bei 83° für einen Moment, wird aber, ohne daß es zur vollständigen Verflüssigung kommt, unter Gelbwerden sofort wieder fest, um dann bei 87,5° zu schmelzen (M., F., *B.* **42**, 3032). Bei starker Abkühlung wird die rote Form gelbgrünlich (M., F., *B.* **42**, 4385). — Hydrochlorid. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die auf —15° abgekühlte äther. Lösung der roten Form (M., F., *B.* **42**, 4386). Gelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 175—180° nach vorherigem Sintern; liefert beim Verreiben mit Wasser die rote Ausgangsform zurück (M., F., *B.* **42**, 4387).

4-[2-Methoxy-benzalamino]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (M., F., *B.* **42**, 4389). — Schwach gelbliche Krystallmasse (aus Alkohol). F: 106°.

4-Anisalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Auftreten zweier festen und zweier flüssigen Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze: VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 362; *B.* **40**, 1422.

4-[4-Oxy-benzalamino]-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 4-Amino-benzoesäure-methylester (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4389). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

4-[4-Oxy-benzalamino]-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester und 4-Oxy-benzaldehyd (M., F., *B.* **42**, 4389). — Hellgelbe bis fast farblose Blättchen (aus Toluol). F: 174,5°. Wird bei starker Abkühlung farblos.

4-Anisalamino-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Bildet beim Erstarren der unterkühlten Schmelze eine krystallinisch-flüssige Form (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 359).

4-[Phenyl-(4-methoxy-phenyl)-methylen-amino]-benzoesäure, 4-Methoxy-benzophenon-[4-carboxy-anil] $C_{21}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenonchlorid (Bd. VI, S. 677) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure, gelöst in Chloroform (HANTZSCH, KRAFT, *B.* **24**, 3523). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 216°.

4-[2.4.α-Trioxy-benzylamino]-benzoesäure $C_{14}H_{13}O_5N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-benzoesäure und Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) in Gegenwart von Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 336). — $C_{14}H_{13}O_5N + HCl$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] MANCHOT, *A.* **388**, 103.

4-Vanillalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = (HO)(CH_3·O)C_6H_3·CH:N·C_6H_4·CO_2H. *B.* Aus Vanillin und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 4387). — Amorph. F: 209°. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt in heißem Wasser bei 70° zu einem roten Öl, das sich in viel siedendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu roten Nadeln, die beim Trocknen das krystallinische Aussehen verlieren; die feste Substanz verliert bei 75—77° die rote Farbe und schmilzt gegen 200°.

Äthylester $C_{17}H_{17}O_4N$ = (HO)(CH_3·O)C_6H_3·CH:N·C_6H_4·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Vanillin und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (M., F., *B.* **42**, 4387). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Toluol). F: 149°. — $C_{17}H_{17}O_4N$ + HCl. F: 213—217°.

4-Formamino-benzoesäure $C_8H_7O_3N$ = OHC·NH·C_6H_4·CO_2H. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure und konz. Ameisensäure (ZEHRA, *B.* **23**, 3633). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 268°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-formamidin $C_{15}H_{12}O_4N_2$ = HO_2C·C_6H_4·NH·CH:N·C_6H_4·CO_2H. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure und Orthoameisensäureäthylester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **26**, 743). — Gelblichweiße Krystalle. F: 235°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

4-Acetamino-benzoesäure $C_9H_9O_3N$ = CH_3·CO·NH·C_6H_4·CO_2H. *B.* Bei der Oxydation von Acet-p-toluidid mit Kaliumpermanganat (HOFMANN, *B.* **9**, 1302; KAISER, *B.* **18**, 2942; ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1801) oder mit Calciumpermanganat (UL., Uz.). Entsteht ferner bei der Oxydation von ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon mit Kaliumpermanganat (KUNCKELL, *B.* **33**, 2645). Aus 4-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). Beim Behandeln eines Metallsalzes der 4-Amino-benzoesäure in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). — Nadeln. F: 250° (Zers.) (Ho.), 250—251° (KA.), 256,5° (UL., Uz.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Ho.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,17 \times 10^{-5}$ (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 263). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und 4-Amino-benzoesäure (Ho.). — Kupfersalz. Unlöslich in Wasser (Ho.). — $AgC_9H_8O_3N$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser (Ho.).

Verbindung von 4-Acetamino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_7N_2$ = $C_9H_9O_3N + C_7H_5O_4N$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen 4-Nitrobenzaldehyd eingegeben wurde (COHN, *H.* **17**, 296). Aus 4-Nitro-benzoesäure und 4-Acetamino-benzoesäure in Wasser (C., *H.* **17**, 306). — Nadeln (aus Wasser). F: 252—254°. Kaum löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_7N_2$. Blättchen (aus heißem Wasser). — $CaC_{16}H_{12}O_7N_2$ + aq. Nadeln.

4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3NCl$ = CH_2Cl·CO·NH·C_6H_4·CO_2·CH_3. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-methylester mit Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 156, 158; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Benzol.

4-Acetamino-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N$ = CH_3·CO·NH·C_6H_4·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). — F: 110°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol.

4-Chloracetamino-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl$ = CH_2Cl·CO·NH·C_6H_4·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-äthylester mit Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln. F: 116°.

4-Acetamino-benzoesäure-β-naphthylester $C_{19}H_{15}O_3N$ = CH_3·CO·NH·C_6H_4·CO_2·$C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure-β-naphthylester mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 3419). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 173°. Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

4-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-[4-acetamino-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N$ = CH_3·CO·NH·C_6H_4·CO_2·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester mit Essigsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868). — Krystalle. F: 179°. Färbt sich am Licht.

4-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[4-acetamino-benzoat] $C_{19}H_{19}O_4N$ = CH_3·CO·NH·C_6H_4·CO_2·C_6H_3(O·CH_3)·CH_2·CH:CH_2. *B.*

Beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester mit Essigsäureanhydrid (R., D. R. P. 67923; *Frdl.* **3**, 868). — Nadeln. F: 160—161°.

4-Acetamino-benzonitril $C_9H_8ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-benzonitril mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 482). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°.

4-[Acetyläthylamino]-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthylamino-benzoesäure durch Kochen mit Acetylchlorid oder besser beim Schütteln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4823). — Plättchen (aus Wasser). F: 180°.

4-[Chloracetyl-äthylamino]-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Chloracetylchlorid (H., F., *B.* **42**, 4824). — Blättchen (aus Wasser). F: 163—164°.

4-[Acetyl-(3.5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_4NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) und 4-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung (AUWERS, ULRICH, *A.* **332**, 198). — Würfel (aus Methylalkohol). F: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

4-Propionylamino-benzonitril $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzonitril mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 483). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°.

4-Benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Chromsäure in eine eisessigsaure Lösung von Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) (BRÜCKNER, *A.* **205**, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 278°. Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig. — Silbersalz. Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich. — $Ca(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$. Unlöslicher Niederschlag.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 278). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther.

β-Naphthylester $C_{24}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure-β-naphthylester in Alkohol mit Benzoylchlorid (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **35**, 3419). — Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Löslich in 80—90 Tln. siedendem Benzol.

[β-Benzamino-äthyl]-ester $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1870). — Nadeln (aus Aceton). F: 212°.

4-Cinnamoylamino-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 20 g Zimtsäurechlorid und 33 g 4-Amino-benzoesäure beim Erwärmen (REINICKE, *A.* **341**, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 282° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

N.N'-Malonyl-bis-[4-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und Malonester auf 165—170° (v. POLLACK, *M.* **26**, 327). — Zersetzt sich bei 276°. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazid $C_{29}H_{26}O_4N_6$ (Syst. No. 2065). — $Ag_2C_{17}H_{12}O_6N_2$.

N-[4-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit 6 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in verdünnter heißer wäßriger Lösung (MICHAEL, *B.* **10**, 577). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Bernsteinsäure und 4-Amino-benzoesäure. — $AgC_{11}H_{10}O_5N$. Flockiger Niederschlag.

N-[4-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Kaliumpermanganatlösung (M., *B.* **10**, 579). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 275—277°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

N.N'-Phthalyl-bis-[4-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-phthalamid $C_{26}H_{24}O_6N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 279). — Krystalle (aus Essigester). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

b) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

4-Ureido-benzoesäure, [4-Carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff beim Zusammenschmelzen von 4-Amino-benzoesäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 369). Aus salzsaurer 4-Amino-benzoesäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (G.). Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 329). — Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Aceton; schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). — Ammoniumsalz. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (Z., H.). — $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (G.).

4-[ω-Methyl-ureido]-benzoesäure, N-Methyl-N'-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff bei 12—13-stdg. Erhitzen von 12,3 g 4-Amino-benzoesäure mit 7,4 g Methylharnstoff (Bd. IV, S. 64) auf 110—115° (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 327). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8 bis 10-stdg. Erhitzen von 10 g 4-Amino-benzoesäure mit 10 g Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) auf 120—130° (G., *B.* **25** Ref., 328). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $NH_4C_{14}H_{11}O_3N_2$. Blättchen. — $AgC_{14}H_{11}O_3N_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Mg(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$. Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$ (bei 120°). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$.

N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{15}H_{12}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben 4-Ureido-benzoesäure beim Schmelzen von 4-Amino-benzoesäure mit Harnstoff (Bd. III, S. 42) (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 370). Bei 12—13-stdg. Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Methylharnstoff (Bd. IV, S. 64) auf 110—115°, neben 4-[ω-Methyl-ureido]-benzoesäure (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 327). Bei längerem Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit α-Methyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 679) oder α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von etwas Pyridin (TROEGER, *J. pr.* [2] **60**, 513). Das Bariumsalz entsteht bei längerem Kochen von 4-ureido-benzoesaurem Barium mit Wasser (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 331). — Nadeln. Sehr schwer löslich bis unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., H.). Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). — $BaC_{15}H_{10}O_5N_2$. Krystalle (GR.).

4-Ureido-benzoesäure-methylester, [4-Carbomethoxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Ureido-benzoesäure und Methyljodid (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 331). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 252°. Schwer löslich in Aceton, Äther und Benzol.

N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Bis-[4-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4') und Methyljodid (Z., H., *A.* **291**, 332). — Täfelchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 246° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Aceton.

[4-Carbäthoxy-phenyl]-carbamidsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{16}H_{15}O_5N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) mit 4-Amino-benzoesäure-äthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 92535; *Frdl.* **4**, 1110). — Nadeln. F: 170—171°.

N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure-propylester], Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4')-dipropylester $C_{21}H_{24}O_5N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Weißes Pulver. F: 171—172°; leicht löslich in Alkohol, sonst sehr wenig löslich; wurde unter dem Namen „Dipropäsin" als Anästhetikum in den Handel gebracht (*C.* **1908** II, 2030).

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(4)-anilid $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 539). — Nädelchen (aus Pyridin + Alkohol). F: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich.

4-[Carbäthoxy-äthylamino]-benzoesäure, Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-urethan $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) in Wasser (HOUBEN, FREUND, *B.* **42**, 4824). — Nadeln (aus Wasser). F: 130°.

c) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

4-Carboxy-anilinoessigsäure, Anilinoessigsäure-p-carbonsäure, N-[4-Carboxy-phenyl]-glycin, Phenylglycin-p-carbonsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 25 g 4-Amino-benzoesäure mit 20,6 g Chloressigsäure, 32,8 g Soda und 1 l Wasser (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **11**, 380). — Krystallmehl (aus viel Wasser). Schmilzt bei 219—221° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_8O_4N)_2$. Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

4-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, Phenylglycinnitril-p-carbonsäure $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid-Lösung und Formaldehyd (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1572). Aus polymerer 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) in verd. Salzsäure mit verd. Kaliumcyanid-Lösung (H., A.). — Krystallpulver (aus Aceton). Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril $NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, s. u.

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der Alkalisalze der 4-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure in wäßr. Lösung unter Druck bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 148179; *C.* **1904** I, 412). Durch Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 4-Amino-benzoesäure in wenig Amylalkohol in Gegenwart von wasserfreier Soda und etwas Kupferpulver (ULLMANN, HOZ, *A.* **355**, 356). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 290° (U., Hoz), 282—283° (Hö. F.) unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol (U., Hoz).

4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_9O_8N_3 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von wäßr. Sodalösung (PURGOTTI, LUNINI, *G.* **33** II, 332). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 264—265°. Unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser, ziemlich in Essigsäure, Alkohol und Aceton.

α-[4-Carbäthoxy-anilino]-α-methyl-glutarsäure-α'-äthylester-α-nitril, γ-[4-Carbäthoxy-anilino]-γ-cyan-valeriansäure-äthylester $C_{17}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester, Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) und Blausäure in absolut-alkoholischer Lösung unter Druck bei 100° (WEBER, *B.* **40**, 4050). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt mit kalter rauchender Salzsäure N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-α'-methyl-α-pyrrolidon-α'-carbonsäureamid (Syst. No. 3366).

β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril, Acetessigsäurenitril-[4-carboxy-anil] bezw. β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $NC \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* **1908** II, 592; *J. pr.* [2] **78**, 503). — Nadeln. F: 158°.

4-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Acetessigester (Bd. III, S. 632) bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (TROEGER, *J. pr.* [2] **60**, 508). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 190°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther; löslich unter Aufbrausen in Soda. Das Natriumsalz scheint schon in kalter, wäßriger Lösung zu zerfallen.

β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid], Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid]-[4-carboxy-anil] bezw. β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{18}H_{16}O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Acetessigester und 4-Amino-benzoesäure bei Gegenwart von etwas Pyridin (T., *J. pr.* [2] **60**, 510). — Gelblichweiße amorphe Substanz. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4-[(α-Chlor-acetoacetyl)-amino]-benzoesäure, α-Chlor-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{11}H_{10}O_4NCl = CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei kurzem Erwärmen (T., *J. pr.* [2] **60**, 519). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser. Wird in alkoholischer Lösung durch Wasser beim Erhitzen zersetzt.

4-[α-Aceto-propionylamino]-benzoesäure, α-Methyl-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Ausbeute aus 4-Amino-benzoesäure und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) beim Erhitzen (T., *J. pr.* [2] **60**, 511). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 195—196°.

α-Oxy-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (?) $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und α-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade (T., *J. pr.* [2] **60**, 516). — Nicht krystallisierbar. F: 185°. Löslich in viel heißem Alkohol, Eisessig und heißem Essigester, schwer löslich in Benzol. Wird von Soda gelöst; das sich abscheidende Salz gehört aber einer anderen Verbindung an. — Salzsäure liefert in der Hitze 4-Amino-benzoesäure zurück.

4-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-benzoesäure, N-[4-Carboxy-phenyl]-leukauramin $C_{24}H_{27}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol (Möhlau, Heinze, *B.* **35**, 374). — Prismen (aus Chloroform). F: 192—193°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — $NaC_{24}H_{26}O_2N_3$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Glycylamino-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (S. 432) mit methylalkoholischem Ammoniak bei 60—70° (Einhorn, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Aus 4-Amino-benzoesäure-methylester und salzsaurem Aminoessigsäure-äthylester (Bd. IV, S. 340) oder salzsaurem Aminoacetamid (Bd. IV, S. 343) bei 160° (E., D. R. P. 108027; *C.* **1900** I, 1115). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 91°. — Hydrobromid. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 250°.

4-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester in wäßr. Alkohol (Einhorn, Oppenheimer, *A.* **311**, 166; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Essigester). F: 108—109°; unlöslich in Äther (E., O.). — $C_{11}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 225—226° (E., O.).

4-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester und Äthylamin in wäßr. Alkohol (E., O., *A.* **311**, 166; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — $C_{12}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 218°.

4-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester und Diäthylamin in absol. Alkohol (E., O., *A.* **311**, 166; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°. — $C_{14}H_{20}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 186—187°. — $C_{14}H_{20}O_3N_2 + HBr$. Kryställchen (aus Alkohol + Äther). F: 170,5°.

4-[(N.N-Dimethyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chloracetamino-benzoesäure-äthylester und Dimethylamin (Einhorn, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I. 883). — Öl. — Hydrojodid. Blättchen. F: 85°.

β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{18}H_{16}O_5N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid] $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, S. 436.

d) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

4-Benzolsulfamino-benzoesäure $C_{13}H_{11}O_4NS$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzolsulfochlorid in alkalisch gehaltener Lösung (SCHROETER, *B.* **40**, 1615). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 212° und zersetzt sich bei 250°.

[4-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_8H_9O_5NS$ = $HO_3S\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 390) mit Natrium- oder Ammoniumdisulfit oder mit Natriumdisulfit, das vorher etwa zu $^1/_3$—$^1/_2$ neutralisiert worden ist, in Wasser (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumsalz. Prismen. Sintert von 85° ab, wird bei weiterem Erhitzen fest, ohne ganz zu schmelzen.

[4-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure $C_9H_{11}O_5NS$ = $HO_3S\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht analog der vorangehenden Verbindung (WEIL, D. R. P. 147552; *C.* **1904** I, 128). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sintert von 55° ab, schmilzt bei 100° unter Zersetzung.

4-Methylnitrosamino-benzoesäure $C_8H_8O_3N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Methylamino-benzoesäure in saurer Lösung; man reinigt durch Überführung in das Ammoniumsalz (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3741; vgl. JAFFÉ, *B.* **38**, 1212; BAUDISCH, *B.* **39**, 4297). Bei der Behandlung von 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Salzsäure und Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei höchstens +5° neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* **39**, 4296). — Schwach strohgelbe Nädelchen (aus Toluol oder Alkohol). F: 217° (B.), 215—217° (H., SCH.). Unlöslich in konz. Salzsäure (B.). — Durch Einw. von absolut-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des 4-Methyl-amino-benzoesäure-äthylesters (H., SCH.). — $NH_4C_8H_7O_3N_2$. Goldgelbe prismatische Nadeln. Verliert beim Erhitzen die goldgelbe Farbe und wird heller; schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung (H., SCH.).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium-nitrit auf das Hydrochlorid des 4-Methylamino-benzoesäure-äthylesters in verd. Salzsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3744). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57°.

Nitril $C_8H_7ON_3$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von 4-Dimethyl-amino-benzonitril in verd. Salzsäure mit 1,5 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei 0° (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1741). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Liefert durch Kochen mit Salzsäure 4-Methylamino-benzonitril.

4-Äthylnitrosamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2$ = $ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Äthylamino-benzoesäure in verd. Schwefelsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3749; vgl. H., FREUND, *B.* **42**, 4823). Bei der Einw. von Natrium-nitrit und Salzsäure auf 4-Diäthylamino-benzoesäure, neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* **39**, 4298). — Strohgelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 193—194° nach vorangehender Dunkelfärbung und Kontraktion (B.), bei 186° (H., SCH.).

Phosphorsäure-dimethylester-[4-carbomethoxy-anilid], [p-Amino-benzoesäure-N-phosphinsäure]-trimethylester $C_{10}H_{14}O_5NP$ = $(CH_3\cdot O)_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methylalkohol auf Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (MICHAELIS, v. AREND, *A.* **326**, 244). Kp: 166—167°.

Phosphorsäure-diäthylester-[4-carbäthoxy-anilid], [p-Amino-benzoesäure-N-phosphinsäure]-triäthylester $C_{13}H_{20}O_5NP$ = $(C_2H_5\cdot O)_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Alkohol auf Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (M., v. A., *A.* **326**, 244). — Flüssigkeit. Kp_{45-50}: 113—118°; Kp: 206—207°. Ziemlich beständig.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid], „p-Amino-benzoylchlorid-N-oxychlorphosphin“ $C_7H_5O_2NCl_3P$ = $Cl_2OP\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf salzsaure 4-Amino-benzoesäure in Chloroformsuspension (M., v. A., *A.* **326**, 244). — Prismen (aus Chloroform). F: 168°. — Geht mit Wasser glatt in phosphorsaure 4-Amino-benzoesäure über.

Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzoesäure.

2-Chlor-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 404) in 13 Mol.-Gew. wäßr. Ammoniak mit $6^1/_2$ Mol.-Gew. Eisenvitriol (TIEMANN, *B.* **24**, 708). Durch Erwärmen von 2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon (S. 49) mit Kaliumpermanganat in stark verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumsulfat und Kochen der entstandenen 2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit $20^0/_0$iger Salzsäure (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* **40**, 3395). — Nadeln (aus Wasser). F: 213° (K., R.), 214,5° (T.). — Liefert in alkoh. Lösung beim Erwärmen mit Äthylnitrit 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) (T.).

2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: 206—207°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol und Äther (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* **40**, 3395).

3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 8 g des Hydrochlorids der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) welche in 300 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure gelöst sind, und fügt die Lösung zu einer konzentrierten, siedenden Lösung von 7 g Kupfersulfat in Wasser hinzu (REVERDIN, DELÉTRA, *B.* **39**, 973; **40**, 3688; *Bl.* [3] **35**, 312; [4] **1**, 997). — Blättchen oder Prismen (aus Essigsäure, Benzol oder Alkohol). F: 178—179°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien oder Mineralsäuren. — $Ba(C_9H_9O_2NCl)_2$. Rötliche Blättchen.

3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663), beim Eingießen von Bromwasser in eine angesäuerte wäßrige Lösung von 4-Amino-benzoesäure (S. 418) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 1). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $NH_4C_7H_4O_2NBr_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $NaC_7H_4O_2NBr_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 5H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4H_2O$. Haarförmige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem.

2-Jod-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 2-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 995) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 70—80° und Kochen der hierbei entstandenen 2-Jod-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (WILLGERODT, GARTNER, *B.* **41**, 2824). Durch Kochen der 2-Jod-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) mit Zinnchlorür und Eisessig (W., G.). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft leicht braun. — $AgC_7H_5O_2NI$. Nädelchen (aus Wasser). Schwärzt sich am Licht. — $C_7H_6O_2NI + HCl$. Säulen (aus säurehaltigem Wasser). Bräunt sich an der Luft.

Methylester $C_8H_8O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von salzsaurer 2-Jod-4-amino-benzoesäure mit Methylalkohol (W., G., *B.* **41**, 2826). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°.

2-Jod-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* s. oben im Artikel 2-Jod-4-amino-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 213—214°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, weniger in Chloroform (W., G., *B.* **41**, 2824).

3-Jod-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten der äquimolekularen Menge dampfförmigen Monochlorjods in eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure (S. 418) in Salzsäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 456). Neben 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) und 4-Amino-benzoesäure (S. 418) bei kurzem, gelindem Kochen von 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Salzsäure (W., L., *Am.* **42**, 456). — Hellgelbe Prismen. F: 201—202°.

3-Jod-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_2NI = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) durch Diazotieren und Umsetzen der Diazoverbindung mit Jodkalium (REVERDIN, *B.* **40**, 3689; *Bl.* [4] **1**, 998). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 190—191° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

3-Jod-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit Kaliumpermanganat in Gegen-

wart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 453). — Nadeln (aus Wasser). Prismen (aus Alkohol). F: 230°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Gibt bei kurzem gelinden Kochen mit konz. Salzsäure 3-Jod-4-amino-benzoesäure (S. 438), bei stärkerem Kochen 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (s. u.) und 4-Amino-benzoesäure (S. 418).

3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure $C_7H_5O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 444. — *B.* Durch Einleiten der Dämpfe von 2 Mol.-Gew. Monochlorjod in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure (S. 418) in stark überschüssiger verdünnter Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* **1**, 264). Beim Erwärmen einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure in viel verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Monochlorjod (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 456). Neben 4-Amino-benzoesäure beim Kochen von 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure (S. 438) mit konz. Salzsäure (W., L., *Am.* **42**, 454). Durch Oxydation von 3.5-Dijod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) in siedendem Wasser mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat, Konzentrieren der Lösung und Fällen mit Salzsäure (W., L., *Am.* **42**, 455). — Nadeln (aus Essigsäure mit Ammoniak). Schmilzt nicht bis 350° (W., L.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Essigester, leichter in Nitrobenzol (M., N.). Verbindet sich nicht mit Säuren (M., N.). Leicht löslich in Alkalien (M., N.). Das Kaliumsalz gibt in siedender wäßriger Lösung mit Jod 2.4.6-Trijod-anilin (Bd. XII, S. 676) (W., L.). 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure läßt sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitrit diazotieren (W., L.). — Salze: M. N. $NaC_7H_4O_2NI_2 + 5H_2O$. Nadeln. Ganz unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem. — $AgC_7H_4O_2NI_2$. Flockiger Niederschlag. — $Ba(C_7H_4O_2NI_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_9H_9O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (s. o.) in Alkohol mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 g 2.4-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 411) in 30 ccm absol. Alkohol mit 10 ccm Hydrazinhydrat (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 288). Durch Erwärmen von 2.4-Dinitrobenzoesäure mit Natriumsulfidlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 204884; *C.* **1909 I**, 474). Durch Oxydation von 2-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 998) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat und Verseifen der hierbei entstehenden 2-Nitro-4-acetaminobenzoesäure (S. 440) mit 10%iger Kalilauge oder verd. Schwefelsäure (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 847). — Ziegelrote Nädelchen (aus heißem Wasser), bronzefarbige Säulen (aus verd. Essigsäure). Schmeckt sehr süß (BOG., K.). F: 234—235° (Zers.) (H. F.), 239,5° (korr.) (BOG., K.), 255° (C., BOL.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (BOG., K.). — $NaC_7H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Rotbrauner körniger Niederschlag. Etwas löslich in Alkohol (C., BOL.). — $AgC_7H_5O_4N_2$. Grünlichbraune Schuppen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Säuren (C., BOL.).

Methylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoesäuremethylester (Bd. IX, S. 412) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von etwas Ammoniak in Methylalkohol (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1268). — Hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 157—159,5°.

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu einer warmen Lösung von 5 g Hydrazinhydrat in 5 g absol. Alkohol 10 g 2.4-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) in 25 ccm absol. Alkohol und kocht 3 Stdn. (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (s. o.).

Anilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzazid (S. 440) beim Kochen mit Anilin (Bd. XII, S. 59) (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 297). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F: 226°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Hydrazid $C_7H_8O_3N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) mit Hydrazinhydrat (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 292). — Goldgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Säulen (aus heißem Wasser). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin; leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Wärme.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{12}O_3N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-

4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in Wasser beim Schütteln mit Aceton (Bd. I, S. 653) (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 294). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 204—206°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in heißem Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 293). — Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 187° bis 189°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus je 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in heißem Wasser (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 293). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Bis-[2-nitro-4-amino-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{12}O_6N_6 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von 4 g 2.4-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) 1 g Hydrazinhydrat und kocht 8 Stdn. (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 292). Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) beim Kochen mit alkoh. Jodlösung (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 295). — Gelbbraune Krystalle (aus heißem Wasser). F: 238°. Unlöslich in Wasser und Äther; löslich in Alkalien und Säuren. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr auf 110° Hydrazin und 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439).

2-Nitro-4-amino-benzazid $C_7H_5O_3N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in Essigsäure mit Natriumnitrit in Wasser (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 296). — Roter flockiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch verd. Natronlauge schon in der Kälte verseift. Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Nitro-1.4-diamino-benzol (Bd. XIII, S. 120), neben (nicht ganz rein erhaltenen) N.N'-Bis-[2-nitro-4-amino-phenyl]-harnstoff.

2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 219° (korr.) (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 847). — Geht beim Verseifen mit 10%iger Kalilauge oder verd. Schwefelsäure in 2-Nitro-4-amino-benzoesäure über (B., K.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-methylester (S. 439) durch Acetylierung (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1269). — Nadeln (aus Wasser). F: 76°.

Anilid $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-anilid (S. 439) beim Kochen mit überschüssigem Eisessig (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 297). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

N.N'-Diacetyl-N-[2-nitro-4-acetamino-benzoyl]-hydrazin $C_{13}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) beim Erwärmen mit 4—5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (C., B., *J. pr.* [2] **76**, 294). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther.

2-Nitro-4-benzamino-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-methylester (S. 439) durch Benzoylierung (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1269). — Nadeln. F: 93—94°.

N-Benzoyl-N'-[2-nitro-4-benzamino-benzoyl]-hydrazin $C_{21}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in heißem Wasser mit Natronlauge und 4—5 g Benzoylchlorid beim Schütteln (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239—241°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) in von Stickoxyden befreite rauchende Salpetersäure (GRIESS, *B.* **5**, 855), D: 1,52 (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 332) und Kochen der entstandenen 3-Nitro-4-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 444) mit Wasser (G., *B.* **5**, 855) oder Kalilauge (Z., H., *A.* **291**, 333). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) mit Ammoniak im Druckrohr auf 140—170° (SALKOWSKI, *A.* **173**, 53). Aus 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 456). Bei der Verseifung der 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 444) mit Alkohol und Salzsäure (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4032) oder mit wäßr. Salzsäure (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in

siedendem Alkohol (S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (G., *B.* 5, 856; S.) oder mit Aluminium und Natronlauge (U., M.) 3.4-Diamino-benzoesäure (S. 450). Zerfällt beim Kochen mit sehr konz. Kalilauge in Ammoniak und 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) (G., *B.* 5, 856; S.). Gibt durch Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) (G., *B.* 11, 1734). — $KC_7H_5O_4N_2 + H_2O$. Orangefarbene Prismen (S.). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem (G., *B.* 5, 855).

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 406) mit 10 ccm alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 150° (GROHMANN, *B.* **23**, 3449). Bei 8-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 455). Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure durch Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 168). Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 444) durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure-äthylester (S. 444) durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (R., EP., D. R. P. 151725). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (TH.; R., EP.; EI., U.), 145° (G.). Unlöslich in Petroläther, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (G.). — Gibt mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 3.4-Diamino-benzoesäure-äthylester (S. 451) (R., EP.).

[β-Chlor-äthyl]-ester $C_9H_9O_4N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Verestern der 3-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (EINHORN, D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 145—146°.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester (s. o.) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) im Druckrohr bei 110—120° (EI., D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). — Gelbes Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei 40—45° 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (S. 451). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

Amid $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 456). Bei 3-stdg. Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 407) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 180° (GROHMANN, *B.* **23**, 3449). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 226° (Zers.) (TH.), 227° (G.). Leicht löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol (G.).

3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) mit einer 33%igen alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin (Bd. IV, S. 32) im Druckrohr auf 130—140° und Verseifen des hierbei entstandenen Äthylesters mit Kalilauge (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 458). Beim Behandeln von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) sowie von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (s. u.) mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1029, 1032). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure mit Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) bei höchstens 35° (REVERDIN, DE LUC, *Bl.* [4] **3**, 126). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 288° (N., D.), 295° (Zers.) (TH.), 303—305° (R., DE L.). — $AgC_8H_7O_4N_2$. Hellziegelroter Niederschlag (TH.).

Methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 35—40° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **41**, 502; *Bl.* [4] **3**, 133; *C.* **1908** I, 1053). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 145°. Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in der Kälte in Essigsäure, Alkohol, Benzol, reichlicher in der Wärme.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure mit Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1030). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (N., D.), 100° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 459). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und konz. Salzsäure (TH.).

3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des 3-Nitro-4-dimethylamino-benzonitrils (S. 442) mit Natronlauge in alkoh. Lösung (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1031). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei höchstens 5° (BAUDISCH, *B.* **39**, 4295) oder mit verd. Salpetersäure bei 30° (REVERDIN, *B.* **40**, 2443; *Bl.* [4] 1, 618; *C.* **1907** II, 233) oder mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (N., D.), bei 5—10° (R.), neben anderen Produkten. — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol und Chloroform). F: 222—223° (B.), 214—215° (N., D.), 213°

bis 214° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol (N., D.). Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser (B.). — Liefert durch Behandlung mit Kaliumpermanganat 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441) (N., D.). Auch bei der Einw. von Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) bei höchstens 35° entsteht 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (R., DE LUC, *Bl.* [4] **3**, 126). Gibt mit Salpetersäure in Eisessiglösung bei 40° N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) und N.N-Dimethyl-2.4.6-trinitro-anilin (Bd. XII, S. 764), neben anderen stickstoffhaltigen Produkten saurer Natur; gelegentlich entstand eine Säure $C_8H_8O_4N_2$, wahrscheinlich 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (R.). 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure liefert mit Salpeterschwefelsäure Methyl-pikryl-nitramin (Bd. XII, S. 770) neben der 3.x.x-Trinitro-4-dimethylamino-benzoesäure (?) (S. 447) (R.). — Hydrochlorid. Farblos. Wird von Wasser leicht dissoziiert (B.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, *B.* **40**, 3686; *Bl.* [4] **1**, 995. — *B.* Aus 36 g 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester und 44 ccm Salpetersäure (D: 1,34) bei 8—12°, zuletzt 16—18° (R., DELÉTRA, *B.* **39**, 972; *Bl.* [3] **35**, 311). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (R., *B.* **40**, 2444; *Bl.* [4] **1**, 620; *C.* **1907** II, 233). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 71,5° (R., DEL.). Sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich in Ligroin, schwer in Wasser (R., DEL.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 45° oder beim Lösen in Salpetersäure (D: 1,4) den 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester (S. 446) (R., DE LUC, *B.* **41**, 501; *Bl.* [4] **3**, 127; *C.* **1908** I, 1053). Gibt mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 70—75° oder mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure-methylester, neben geringen Mengen der 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441); liefert in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 35—40° 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure-methylester (S. 441) (R., DE L.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1031). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 80—81°.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{23}O_4N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) oder ihres Methylesters mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) und konz. Schwefelsäure (EINHORN, D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). — Basisches gelbes Öl.

Amid $C_9H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrat in der Kälte (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1741). — Krystalle (aus Wasser). F: 210°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Nitril $C_9H_9O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldoxim (S. 39) mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 0,5 Tln. geschmolzenem Natriumacetat (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1030). — Gelbe Blättchen. F: 114—115°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (S. 429) beim Eintragen in 30%ige Salpetersäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1726; *C.* **1909** II, 606) oder bei Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit (BAUDISCH, *B.* **39**, 4297). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Ligroin). F: 239—240° (R., DE L.; B.). — Liefert bei der Nitrierung in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure (S. 446), 3.5-Dinitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 445) und N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 750) (R., DE L.). — Sulfat. Farblos. In Wasser leicht dissoziierbar (B.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (s. o.) mit Alkohol und Schwefelsäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1726). Bei der Nitrierung des 4-Diäthylamino-benzoesäure-äthylesters (S. 429) (R., DE L., *B.* **42**, 1728; *C.* **1909** II, 606). — Citronengelbe Nadeln. F: 92°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure; unlöslich in Alkalien. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (S. 447).

3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung der 4-Diäthylamino-benzoesäure (S. 429) mit Natriumnitrit und Salzsäure neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* **39**, 4299). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 117°. Löslich in verd. Alkalilauge.

3-Nitro-4-anilino-benzoesäure, 2-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit 30—40 g Anilin (SCHÖPFF, *B.* **22**, 3282). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 254°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol und Aceton, schwerer

in Benzol, unlöslich in Ligroin. — $NaC_{13}H_9O_4N_2$. Rote Blättchen (aus Alkohol). Krystallisiert (aus Wasser) mit 1 H_2O in orangegelben Nadeln. — $Ba(C_{13}H_9O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-anilino-benzoesäure (S. 442) und Erhitzen der Lösung zum Sieden (SCH., *B.* **22**, 3285). Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 407) und Anilin bei 130° (GROHMANN, *B.* **23**, 3450). — Krystalle. Trigonal (FOCK, *B.* **22**, 3285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 55). F: 123° (SCH.; GR.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, wenig in Äther, fast unlöslich in Ligroin (SCH.).

Amid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Wurde neben dem Anilid (s. u.) beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 407) mit Anilin erhalten; zur Trennung der Reaktionsprodukte behandelt man das Gemisch mit heißem Alkohol, in dem das Anilid ziemlich schwierig, das Amid dagegen leicht löslich ist (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3443). Das Amid entsteht ferner aus 4-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 407) und Anilin (SCH., *B.* **23**, 3444). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°.

Anilid $C_{19}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 407) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (GROHMANN, *B.* **23**, 3448). Durch Einw. von Anilin auf 3-Nitro-4-anilino-benzamid (s. o.) (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3444). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3-Nitro-4-anilino-benzamid. — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216° (SCH.), 216° (G.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, unlöslich in Petroläther (G.).

Nitril, 2-Nitro-4-cyan-diphenylamin $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 407) und Anilin (SCHÖPFF, *B.* **23**, 3442). — Ziegelrote Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol.

3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure, 2'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{14}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen eines Gemisches aus gleichen Teilen 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406), o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und Glycerin (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3451). Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) und o-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1569; *A.* **332**, 84). — Hellbraune Nadeln. F: 212° (D., U.), 210—211° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium (H.) oder Natriumsulfid (D. U.) 3-Amino-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 452). — $NaC_{14}H_{11}O_4N_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln (H.).

Äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 452) (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3451). — Hellgelbe Blättchen. F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure, 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{14}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsmengen 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (SCHÖPFF, *B.* **22**, 3288). Durch $^1/_4$-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit p-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1569). — Rote Nadeln. F: 257° (SCH.; D., U., *C.* **1904** I, 1569). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium und Natronlauge 3-Amino-4-p-toluidino-benzoesäure (S. 452) (D., U., *C.* **1904** I, 1569; *A.* **332**, 88). — $NaC_{14}H_{11}O_4N_2$. Dunkelrote Nadeln. Krystallisiert aus Wasser in hellroten, krystallwasserhaltigen Nadeln (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3453).

Äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3453). — Dunkelgelbe Blättchen. F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Nitro-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, 2'-Nitro-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) und asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1570; *A.* **332**, 90). — Rotgelbes, krystallinisches Pulver. F: 213°. Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Äther, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium und Natronlauge 3-Amino-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 452).

3-Nitro-4-α-naphthylamino-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit α-Naphthylamin

(Bd. XII, S. 1212) und Glycerin (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3457). — Rotbraunes, amorphes Pulver. Leicht löslich in verd. Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln. — $NaC_{17}H_{11}O_4N_2$. Dunkelroter amorpher Körper.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-α-naphthylamino-benzoesäure (H., *B.* **23**, 3458). — Rotbraune Blätter (aus verd. Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

3-Nitro-4-β-naphthylamino-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und Glycerin (H., *B.* **23**, 3456). — Ziegelrotes Produkt. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Chloroform und Benzol. — $NaC_{17}H_{11}O_4N_2$. Rot, amorph.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-β-naphthylamino-benzoesäure (s. o.) (H., *B.* **23**, 3457). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform.

2 - Nitro - 2′ - oxy - diphenylamin - carbonsäure - (4) $C_{13}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) auf 120° (SCHÖPFF, *B.* **22**, 3288). — Braune Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 260—261°. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton.

OH NO₂ — $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$

3-Nitro-4-formamino-benzoesäure $C_8H_6O_5N_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen kleiner Portionen von 4-Formamino-benzoesäure (S. 432) in die 4-fache Menge rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (ZEHRA, *B.* **23**, 3634). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 221°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt in feuchtem Zustande schon bei 100° in Ameisensäure und 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440). Wird von Zinn und Eisessig zu Benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646) reduziert.

3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 70 g 4-Acetamino-benzoesäure (S. 432) in 280 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,54) (KAISER, *B.* **18**, 2943). Aus 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit Calciumpermanganat in wäßr. Lösung bei 90—95° (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4032). Durch Oxydation von 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (S. 39) mit Kaliumpermanganat (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 91). — Gelbe Tafeln. F: 220—221° (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton (K.). — Mit Essigsäure und Zinn entsteht 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646) (K.). — Salze: K. — $Ca(C_9H_7O_5N_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + 6^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 457). Aus 4-Acetamino-benzoesäure-äthylester (S. 432) mit Salpetersäure (D: 1,52) (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). — F: 96—97° (R., E.), 95—96° (TH.). Sublimiert unzersetzt (TH.).

3 - Nitro - 4 - [acetylmethylamino] - benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Spur konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, *B.* **37**, 1029). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-4-ureido-benzoesäure $C_8H_7O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) mit verd. Ammoniak (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 333). — Gelbe Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 221° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol, ziemlich in Eisessig. — $Ba(C_8H_6O_5N_3)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser).

3-Nitro-4-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **291**, 320. — *B.* Beim Auflösen von 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) in von Stickoxyden befreiter rauchender Salpetersäure (GRIESS, *B.* **5**, 855), D: 1,52 (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 332). — Gelbliche Nädelchen. Färbt sich bei ca. 190° dunkler gelb, beginnt bei 268° zu schmelzen, ist bei 270° noch nicht völlig geschmolzen (Z., H.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (Z., H.). — Beim Kochen mit verd. Ammoniak entsteht unter Entwicklung von Stickoxydul 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (s. o.) (Z., H.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Stickoxydul und 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440) (G.).

3-Nitro-4-ureido-benzoesäure-methylester $C_9H_9O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (S. 444) und Methyljodid in Methylalkohol (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 334). — Gelbe Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 189°. Sehr wenig löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, leicht in Eisessig.

3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure, Chrysanissäure $C_7H_5O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Dinitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1009) mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, *B.* **11**, 1977). Aus 4-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 14) oder beim Erwärmen (J., I., *B.* **28**, 3064). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 184) mit wäßr. Ammoniak (SALKOWSKI, *A.* **163**, 57; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 454; BEILSTEIN, KELLNER, *A.* **128**, 168; ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **3**, 189; *Z.* **1871**, 262). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 185) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (S., *A.* **163**, 55), 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 461). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 259° (S., *A.* **163**, 9), 259—260° (F.). Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in siedendem Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol (C.). — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure Pikrinsäure (C.; S., *A.* **163**, 53). Wird von Zinn und Salzsäure zu 3.4.5-Triamino-benzoesäure (S. 455) reduziert (S., *A.* **163**, 12). Alkoholisches Schwefelammonium reduziert zu 5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure (S. 453) (B., K.). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° in 3.4.5-Trichlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 346) über (S., *A.* **163**, 28). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183) (S., *A.* **163**, 51). — $NH_4C_7H_4O_6N_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (B., K.). — $AgC_7H_4O_6N_3$. Voluminöser, gelber Niederschlag (B., K.).

Methylester $C_8H_7O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (s. o.) mit Methyljodid und Alkohol (SALKOWSKI, *A.* **163**, 11). — Goldglänzende Blättchen. F: 144°.

Äthylester $C_9H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung der 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (s. o.) (S., *A.* **163**, 10). — Goldglänzende Blätter. F: 114°.

3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure $C_8H_7O_6N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) mit 33%iger Methylaminlösung und 50%igem Alkohol (ULLMANN, *A.* **366**, 95). Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester (S. 446) beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* **41**, 501; *Bl.* [4] **3**, 128; *C.* **1908** I, 1053). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218° (U.), 223—224° (R., DE L.). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig (U.).

Methylester $C_9H_9O_6N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester (S. 446) beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, sowie beim Kochen mit Phenol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **41**, 501; *Bl.* [4] **3**, 129; *C.* **1908** I, 1053). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in Essigsäure und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

3.5-Dinitro-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_9O_6N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) mit 33%iger Dimethylaminlösung und 50%igem Alkohol (ULLMANN, *A.* **366**, 95). — Orangegelbe Nadeln. F: 246°. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

3.5-Dinitro-4-äthylamino-benzoesäure $C_9H_9O_6N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylesters (S. 446) mit verd. Salzsäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* **42**, 1729; *C.* **1909** II, 606). Neben anderen Produkten aus 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 442) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., DE L.). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_6N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylesters (S. 446) mit verd. Salzsäure (R., DE L., *B.* **42**, 1729; *C.* **1909** II, 606). — Rhomboeder. F: 106°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Ligroin, Essigsäure.

3.5-Dinitro-4-anilino-benzoesäure, 2.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) und Anilin (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 18). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 239° (J., I., *Am.* **19**, 19). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Äther und Essigester (J., I., *Am.* **19**, 19). — Zerfällt

beim Kochen mit konz. Natronlauge in Anilin und 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183) (J., I., *Am.* **19**, 19). Gibt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige penséefarbene Verbindung (J., I., *Am.* **19**, 207). — $NaC_{13}H_8O_6N_3 + 3H_2O$. Orangerote Nadeln (J., I., *Am.* **19**, 19). — $Ca(C_{13}H_8O_6N_3)_2 + 7H_2O$. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., I., *Am.* **19**, 20).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 3.5-Dinitro-4-anilino-benzoesäure (S. 445) mit wenig absol. Alkohol und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad (J., I., *Am.* **19**, 21). — Orangefarbene Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 154° (J., I., *Am.* **19**, 22). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, sehr leicht in Chloroform (J., I., *Am.* **19**, 22). — Gibt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige kirschrote Verbindung (J., I., *Am.* **19**, 208).

2.6-Dinitro-2'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_7N_3$, Formel I. *B* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) und 2-Aminophenol (Bd. XIII, S. 354) in siendender wäßriger Natriumacetatlösung (ULLMANN, *A.* **366**, 96; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *C.* **1908** II, 839). — Rote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (U.). Löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig mit orangeroter Farbe, unlöslich in Wasser und Benzol (U.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 4-Nitro-phenoxazin-carbonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 4311) (U.; A. G. f. A.).

I. (OH, NO_2, $\cdot NH\cdot$, $\cdot CO_2H$, NO_2) II. (NO_2, NH, O, $\cdot CO_2H$)

2.6-Dinitro-2'-sulfhydryl-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N_3S = HS\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) und 2-Amino-thiophenol (Bd. XIII, S. 397) (ULLMANN, *A.* **366**, 97). — Gelbe Nadeln. F: 254°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Nitro-phenthiazin-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4311).

(NO_2, NH, S, $\cdot CO_2H$)

3.5-Dinitro-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_7O_7N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) mit Essigsäureanhydrid (SALKOWSKI, *B.* **10**, 1696). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester $C_9H_8O_7N_4 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 45° oder beim Lösen des Esters in Salpetersäure (D: 1,4) (REVERDIN, DE LUC, *B.* **41**, 501; *Bl.* [4] **3**, 128; *C.* **1908** I, 1053). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 88°. Löslich in Essigsäure, Benzol und warmem Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit alkoh. Natronlauge rotviolett. — Beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure entstehen 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 445) und ihr Methylester. Gibt beim Kochen mit Sodalösung oder bei der Einw. von kalter alkoholischer Natronlauge 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183).

3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure $C_9H_8O_7N_4 = ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 442) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) bei 45° (R., DE L., *B.* **42**, 1729; *C.* **1909** II, 606). — Gelbe Blättchen. Beginnt bei 152° zu schmelzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in Alkohol, Essigsäure und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien rotviolett. — Gibt mit konz. Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure (S. 447).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_7N_4 = ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung des 4-Diäthylamino-benzoesäure-äthylesters (S. 429) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., DE L., *B.* **42**, 1728; *C.* **1909** II, 606). — Citronengelbe Blättchen. F: 72°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit alkoh. Kalilauge rotviolett. — Gibt mit konz. Salpetersäure den 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (S. 447). Liefert beim Kochen mit Sodalösung 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in 3.5-Dinitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 445) und deren Äthylester übergeführt.

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure $C_8H_6O_8N_4 = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure-methylester (S. 447) durch siedende verdünnte Salzsäure oder Sodalösung (R., DE L., *B.* **41**, 502; *Bl.* [4] **3**, 132; *C.* **1908** I, 1053). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 200°. Schwer löslich in kalter Essigsäure und kaltem Alkohol, sehr wenig in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Methylester $C_9H_8O_8N_4 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) durch ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 70—75° oder durch Salpetersäure (D: 1,52) allein bei höchstens 20° (R., DE L., *B.* **41**, 502; *Bl.* [4] **3**, 130; *C.* **1908** I, 1053). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 126°. — Gibt mit kalter alkoholischer Kalilauge 3.5-Dinitro-4-oxybenzoesäure (Bd. X, S. 183) und mit Phenol 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure-methylester (S. 445).

3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure $C_9H_8O_8N_4 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (s. u.) durch siedende Sodalösung (R., DE L., *B.* **42**, 1729; *C.* **1909** II, 606). Aus der 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure (S. 446) durch konz. Salpetersäure (R., DE L.). — Blättchen. F: 181°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol und Essigsäure. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien violettrot.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_8N_4 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylester (S. 446) durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., DE L., *B.* **42**, 1728; *C.* **1909** II, 606). Aus 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure-äthylester (S. 442) in konz. Schwefelsäure durch eine Mischung gleicher Teile konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (R., DE L.). — Blättchen. F: 96°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure (s. o.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rotviolette Färbung.

3.x.x-Trinitro-4-dimethylamino-benzoesäure (?) $C_9H_8O_8N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO_2H$(?). *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., *B.* **40**, 2447; *Bl.* [4] **1**, 623; *C.* **1907** II, 234). — Gelbe Blättchen. F: 193°. — Liefert einen Methylester, der in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 122—123° krystallisiert.

Derivate eines Schwefelanalogons der 4-Amino-benzoesäure.

4-Amino-thiobenzamid $C_7H_8N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Aus 4-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 397) und konz. Schwefelammonium (ENGLER, *A.* **149**, 299). Aus 4-Amino-benzonitril (S. 425) und alkoh. Schwefelammonium bei 100° (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 483). — Krystalle. F: 170° (E.), 172° (B., K.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (E.).

4-Dimethylamino-thiobenzoesäure $C_9H_{11}ONS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Thiophosgen (Bd. III, S. 134) auf Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) und Zersetzung des zunächst entstehenden Chlorids mit Alkali (KERN, D. R. P. 37730; *Frdl.* **1**, 94).

4-Dimethylamino-thiobenzamid $C_9H_{12}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) in alkoh. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und erhitzt dann auf 100° unter Druck (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 525). — Gelbe Nadeln. Sintert bei 170° und schmilzt bei 207° (korr. 209°) unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Diaminoderivate der Benzoesäure.

2.3-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

2.3-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 414) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **2**, 435; **5**, 199; SCHILLING, *B.* **34**, 904). — Nadeln. F: 190—191° (Zers.) (SCH.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und o-Phenylendiamin (GR., *J. pr.* [2] **3**, 143; *B.* **5**, 201). Gibt mit salpetriger Säure Benztriazol-carbonsäure-(4) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> N$ (Syst. No. 3902) (GR., *B.* **2**, 436; *B.* **5**, 200). Reagiert mit Arabinose (Bd. I, S. 859) unter Bildung von 2-[Tetraoxy-butyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Syst. No. 3693) (GR., HARROW, *B.* **20**, 3114; vgl. SCH.). Analoge Verbindungen entstehen mit Galaktose (GR., H., *B.* **20**, 3117), Glykose und Maltose (GR., H., *B.* **20**, 2210, 2212; vgl. SCH.). Mit Milchzucker (Syst. No. 4752) entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 206°, die von Kaliumpermanganat zu Benzimidazol-dicarbonsäure-(2.4) (Syst. No. 3670) oxydiert wird (SCH.). Liefert mit Ameisensäure Benzimidazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3646) (SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (SCH.). —

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH_2$, $\cdot NH_2$)

$2C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Säulen. Schwer löslich in Wasser (GR., *B.* **5**, 199).

3-Amino-2-methylamino-benzoesäure $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (S. 373) mit Zinn und Salzsäure neben N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) (KELLER, *Ar.* **246**, 35). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nädelchen. Schmilzt bei 205° unter Aufschäumen.

5-Nitro-3-amino-2-anilino-benzoesäure, 4-Nitro-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten der berechneten Menge Schwefelwasserstoff in die Lösung von 4.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 380) in verd. Ammoniak (ULLMANN, *A.* **366**, 83). — Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 221°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzol und Äther, leicht in heißem Alkohol, Eisessig. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung die Nitro-phenyl-benz-triazol-carbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3902).

HO_2C; $O_2N \cdot$; $N(C_6H_5)$; N; N

4-Nitro-4'-oxy-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_5N_3 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 450.

2.4-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

2.4-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Bis-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Alkohol und konz. Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1803). Durch sehr vorsichtige Reduktion von 4-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 374) mit Zinn und verd. Salzsäure (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 434). — Krystallmasse. Schmilzt gegen 140°; zersetzt sich leicht, auch beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur (UL., UZ.). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol (UL., UZ.). — $C_7H_8O_2N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich oberhalb 200° (UL., UZ.).

CO_2H; $\cdot NH_2$; NH_2

2-Amino-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 440) (Höchster Farbw., D. R. P. 212434; *C.* **1909** II, 767). — Nadeln. F: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

2.4-Bis-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) in wäßr. Lösung mit Calciumpermanganat bei 95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1802). — Nadeln. F: 261°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol.

2.5-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

2.5-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Zinn und Salzsäure auf 2.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 412) (GRIESS, *B.* **7**, 1224), 6-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 417) (GR., *B.* **5**, 199; *J. pr.* [2] **5**, 237), 5-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 375) (GR., *B.* **11**, 1731) sowie auf 3.6-Dinitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 831) (MERZ, WEITH, *B.* **15**, 2729). — Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser (GR., *B.* **5**, 199; *J. pr.* [2] **5**, 237). Schwärzt sich bei 200° (M., W.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und p-Phenylendiamin (GR., *B.* **5**, 201; *J. pr.* [2] **5**, 241). Behandelt man 2.5-Diamino-benzoesäure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge warmer verdünnter Salzsäure und versetzt die nach dem Erkalten von ungelöster Diaminobenzoesäure abfiltrierte Flüssigkeit auf einmal mit soviel einer konz. Natriumnitritlösung, daß ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure auftritt, so entsteht Anhydro-[6-diazo-3-amino-benzoesäure] $C_7H_5O_2N_3$ (Syst. No. 2203); ist kein Überschuß an salpetriger Säure vorhanden, so wird ein rotbraunes amorphes Produkt ausgeschieden (GR., *B.* **5**, 200; *J. pr.* [2] **5**, 238; *B.* **17**, 604). — $C_7H_8O_2N_2 + 2HCl$. Säulen (KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 480). — $C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser) (K.), sehr schwer lösliche Nadeln (GR., *J. pr.* [2] **5**, 237).

CO_2H; $\cdot NH_2$; $H_2N \cdot$

Äthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **52**, 428). — Scheidet sich aus den Lösungen als Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen erstarrt. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 50,5—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Benzin. — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4$. Schüppchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

5-Amino-2-methylamino-benzoesäure $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (KELLER, *Ar.* **246**, 34). — Hydrochlorid. Nadeln oder Tafeln. F: 214°. Ist in trocknem Zustande luftbeständig.

5-Amino-2-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{12}O_2N_2 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-dimethylamino-benzoesäure (S. 377) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 124907; *C.* **1901** II, 1103). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

2-Amino-5-diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{16}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man nitriert 3-Diäthylamino-benzoesäure (S. 393) und behandelt das Produkt mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **10**, 527). Entsteht neben Anilin aus 4-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2186) bei der Einw. von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium (GR.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

5-Amino-2-anilino-benzoesäure, 4-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 g 5-Nitro-2-anilino-benzoesäure (S. 377) in 55—60 ccm 95%igem Alkohol mit 66 ccm roher Salzsäure und 12 g Zinn (GRAEBE, LAGODZINSKI, *A.* **276**, 41). — F: 233—234° (Zers.). — $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-Amino-2-o-toluidino-benzoesäure, 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-o-toluidino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (LOCHER, *A.* **279**, 276). — Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Blättchen.

5-Amino-2-p-toluidino-benzoesäure, 4-Amino-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-p-toluidino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (KAHN, *A.* **279**, 271). — Säulen (aus Alkohol). F: 220° (korr.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$.

5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, 4'-Amino-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{15}H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 378) durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (KAUFMANN, *A.* **279**, 282). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol.

4'-Oxy-4-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 4-Aminophenol (Bd. XIII, S. 427) und reduziert die entstehende Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 112399; *C.* **1900** II, 699). — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkali einen blauen Baumwollfarbstoff.

$$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH_2$$

5-Amino-2-acetamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-acetamino-benzoesäure (S. 378) durch Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink (PERTSCH, D. R. P. 133679; *C.* **1902** II, 554). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: P.

2-Amino-5-acetamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 417) in wäßr. Suspension mit Eisenspänen unter Zusatz von Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 104495; *C.* **1899** II, 951). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

2-[asymm.-m-Xylidino]-5-benzamino-benzoesäure, 4'-Benzamino-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{22}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)[(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KAUFMANN, *A.* **279**, 283). — F: 264—265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2-Amino-5-ureido-benzoesäure $C_8H_9O_3N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 417) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **5**, 195). — Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $AgC_8H_8O_3N_3$. Unlöslicher Niederschlag. — $C_8H_9O_3N_3 + HCl$. Blättchen, sehr schwer löslich, selbst in sehr verd. Salzsäure.

2-Methylamino-5-[α-cyan-benzalamino]-benzoesäure, 4-Methylamino-3-carboxy-anil des Benzoylcyanids, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-phenyl $C_{16}H_{13}O_2N_3 = [C_6H_5\cdot C(CN):N](CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl-

cyanid (Bd. IX, S. 441) und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2753). — Gelbrote Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 223—224°. Sehr wenig löslich in Äther. — Natriumsalz. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in warmem Wasser.

2-Methylamino-5-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-benzoesäure, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4'-nitro-phenyl] $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CN):N](CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* **42**, 2754). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig) mit rotem und violettblauem Schimmer. F: 260°. Sehr wenig löslich in Äther. — Natriumsalz. Dunkelrot.

Methylester $C_{17}H_{14}O_4N_4$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CN):N](CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure-methylester [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester, Bd. X, S. 803] in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* **42**, 2755). — Rotbraune Nadeln mit blauem Schimmer (aus Eisessig, Ligroin, Benzol oder Alkohol). F: 200—201°. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer in Äther, Petroläther, Ligroin. Bildet mit konz. Schwefelsäure ein farbloses Salz, das durch Wasser gespalten wird.

2-Methylamino-5-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-amino]-benzoesäure, 4-Methylamino-3-carboxy-anil des Mesoxalsäure-äthylester-nitrils, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-carbonsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_4N_3$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CN):N](CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanessigester (Bd. II, S. 585) mit 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* **42**, 2755). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 203—204°.

4.4'-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) mit 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und reduziert das Kondensationsprodukt (KALLE & Co., D. R. P. 112914; *C.* **1900** II, 552). — Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co.

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH_2$]

Derivat einer Diamino-benzoesäure, von dem es unbestimmt ist, ob es von der 2.3- oder 2.5-Diamino-benzoesäure abzuleiten ist.

4 oder 6-Nitro-6 oder 4-amino-4'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_5N_3$, Formel I oder II. *B.* Aus 4.6-Dinitro-4'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 382) durch partielle Reduktion (KALLE & Co., D. R. P. 148341; *C.* **1904** I, 415). — Gelbe Nädelchen.

[Formeln: I. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2H)(NH_2)\cdot NO_2$; II. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)\cdot NH_2$]

Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Der zugehörige Thioharnstoff findet Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen. — Natriumsalz. Blättchen. In heißem Wasser mit rotgelber Farbe löslich.

3.4-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

3.4-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Reduzieren von 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 415) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **2**, 435; **5**, 199). Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440) mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *A.* **173**, 57; GR., *B.* **5**, 856; vgl. RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587) oder mit fein verteiltem Aluminium in sehr verd. Natronlauge (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4032). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210° (GR., *B.* **5**, 856), 211° (S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heißem (S.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und o-Phenylendiamin (GR., *B.* **5**, 201). Das salzsaure Salz liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung 7-Amino-6-oxy-phenazin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3777) (U., M., *B.* **36**, 4032). Gibt mit salpetriger Säure Benztriazol-carbonsäure-(5) $HO_2C\cdot C_6H_3{<}^{N}_{NH}{>}N$ (Syst. No. 3902) (GR., *B.* **5**, 201; ZINCKE, *A.* **291**, 336).

[Formel: $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)_2$]

3.4-Diamino-benzoesäure liefert mit Diacetyl (Bd. I, S. 769) in siedender wäßriger Lösung

2.3-Dimethyl-chinoxalin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3647) (ZEHRA, *B.* **23**, 3629). Gibt mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in wäßr. Lösung 3-Oxo-2-methyl-chinoxalindihydrid-carbonsäure-(7) (Syst. No. 3696) (ZE.). 3.4-Diamino-benzoesäure in Eisessig liefert mit einer konz. Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol Benzimidazolon-carbonsäure-(5) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{NH}_{NH}> CO$ (Syst. No. 3696) (ZE.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (S.). — $2 C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (GR., *B.* 5, 199).

Methylester $C_8H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4-Diamino-benzoesäure durch Erhitzen mit methylalkoh. Salzsäure (RITSERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (S. 441) durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (R., E., D. R. P. 151725; *C.* **1904** I, 1587). — Nädelchen (aus Wasser). F: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, Äther und Benzol.

[β-Chlor-äthyl]-ester $C_9H_{11}O_2N_2Cl = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 3.4-Diamino-benzoesäure in Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (EINHORN, D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). — Nadeln (aus Benzol-Gasolin). F: 80°. — Geht beim Erhitzen mit Diäthylamin unter Druck in 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (s. u.) über.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{21}O_2N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B* Durch Erhitzen der 3.4-Diamino-benzoesäure oder ihres Methylesters mit β-Diäthylamino-äthylalkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (EI., D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). Aus 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-chlor-äthyl]-ester und Diäthylamin beim Erhitzen auf 110—120° unter Druck (EI.). Durch Reduktion des 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-[β-di-äthylamino-äthyl]-esters (S. 441) mit Zinn und Salzsäure (EI.). — Öl. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Wasser.

3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{12}O_2N_2 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAUDISCH, *B.* **39**, 4294; Dissertation [Zürich 1905], S. 72). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, DELÉTRA, *B.* **39**, 972; *Bl.* [3] **35**, 311; R., *B.* **40**, 3686; *Bl.* [4] **1**, 995). — Blättchen. F: 152° (B., Diss., S. 76). Das salzsaure Salz gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben 4-Dimethyl-amino-3-acetamino-benzoesäure (S. 452) 4-Dimethylamino-3-diacetylamino-benzoesäure (S. 453) (R.). 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat 3-Amino-4-dimethyl-amino-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (R.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 237° (B., Diss., S. 74). — Pikrat. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200° (Zers.) (R.).

Methylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure durch Erwärmen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (REVERDIN, *B.* **40**, 3689; *Bl.* [4] **1**, 999). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester in 50%igem Alkohol durch Kochen mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ bis zur Entfärbung (R.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in den meisten organischen Mitteln außer in kaltem Ligroin. Leicht löslich in kalten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure verseift. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure-methylester. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in warmem Alkohol, leichter in Aceton.

[2.4-Dinitro-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_6N_4 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, *B.* **40**, 3687; *Bl.* [4] **1**, 997). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: ca. 265°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalter Sodalösung und kalter verdünnter Natronlauge, löslich in Säuren. Ist diazotierbar.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{25}O_2N_3 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (S. 442) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, D. R. P. 194365; *C.* **1908** I, 1004). — Basisches Öl. — Monohydrochlorid. Nädelchen (aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Wasser.

3-Amino-4-anilino-benzoesäure, 2-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-anilino-

benzoesäure (S. 442) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 120° (SCHÖPFF, *B.* **22**, 3286). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16). Salpetrige Säure erzeugt 1-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $HO_2C\cdot C_6H_4<\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}>N$ (Syst. No. 3902). — $C_{13}H_{12}O_2N_2+HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-anilino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium (SCH., *B.* **22**, 3288). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 76—77°.

3-Amino-4-o-toluidino-benzoesäure, 2'-Amino-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 443) durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3452) oder durch Eintragen in heiße wäßrige Schwefelnatriumlösung (ULLMANN, DELÉTRA, *A.* **332**, 85; *C.* **1904** I, 1569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167° (H.), 169° (U., D.). — Salpetrige Säure erzeugt 1-o-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (U., D.).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3452). — Nadeln. F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, wenig in Benzol.

3-Amino-4-p-toluidino-benzoesäure, 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure (S. 443) beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3453) oder beim Eintragen von Aluminiumpulver in die siedende Lösung in verd. Natronlauge (ULLMANN, DELÉTRA, *A.* **332**, 88; *C.* **1904** I, 1569). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (U., D.), 185,5° (H.). Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser; die äther. Lösung fluoresciert violett (U., D.). — Liefert mit salpetriger Säure 1-p-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (U., D.).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3454). — Nadeln. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol.

3-Amino-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, 2'-Amino-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(4') $C_{15}H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 443) mit Natronlauge und Aluminium (ULLMANN, DELÉTRA, *A.* **332**, 90; *C.* **1904** I, 1570). — Krystalle. F: 179°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroin, schwer in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit salpetriger Säure 1-[asymm.-m-Xylyl]-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902).

3-Amino-4-α-naphthylamino-benzoesäure $C_{17}H_{14}O_2N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-α-naphthylamino-benzoesäure (S. 443) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 120° (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3458). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Dimethylamino-3-diacetylamino-benzoesäure (S. 453) aus salzsaurer 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REVERDIN, *B.* **40**, 3687; *Bl.* [4] **1**, 996). Durch Schütteln von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid und Wasser unter Eiskühlung (R.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 246—247°. Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 451) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (R., *B.* **40**, 3690; *Bl.* [4] **1**, 1000). — Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, kaum löslich in heißem Ligroin.

3.4-Bis-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-benzoesäure (S. 450) mit einem Überschuß von Acetanhydrid (ZEHRA, *B.* **23**, 3632). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 218°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4 - Dimethylamino - 3 - diacetylamino - benzoesäure $C_{13}H_{16}O_4N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N][(CH_3)_2N]C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure (S. 452) aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REVERDIN, *B.* **40**, 3687; *Bl.* [4] **1**, 996). — Blättchen (aus Alkohol). F: 194°. Löslich in warmem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser.

4-Amino-3-ureido-benzoesäure $C_8H_9O_3N_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 415) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **5**, 195; ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 326). — Nädelchen (aus Wasser) oder Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Eisessig (Z., H.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (G. *B.* **5**, 195). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Ammoniak und Benzimidazolon-carbonsäure-(5) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{NH}_{NH}> CO$ (Syst. No. 3696) (G., *B.* **5**, 196; vgl. Z., H.). Liefert mit salpetriger Säure 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(6) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3902) (G., *B.* **15**, 1882; vgl. Z., H.).

$HO_2C \cdot$ [Benzolring] $N{=}N{-}N \cdot CO \cdot NH_2$

3-Amino-4-ureido-benzoesäure $C_8H_9O_3N_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (S. 444) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, HELMERT, *A.* **291**, 334). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 270°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, weniger in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Benzimidazolon-carbonsäure-(5) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{NH}_{NH}> CO$ (Syst. No. 3696). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3902).

$HO_2C \cdot$ [Benzolring] $N{=}N{-}N \cdot CO \cdot NH_2$

3.4-Bis-[carbomethoxy-amino]-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3.4-Diamino-benzoesäure (S. 450) in warmem Eisessig mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (ZEHRA, *B.* **23**, 3630). — Nadeln. Sintert von 300° ab und schmilzt bei 340—350° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol.

5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure $C_7H_7O_4N_3 = (H_2N)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) und alkoh. Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* **128**, 173). — Rote, mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (K., B.). — Gibt mit nitrosen Gasen in Alkohol 7-Nitro-benztriazol-carbonsäure-(5) $HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) <^{N}_{NH}> N$ (Syst. No. 3902) (K., B.; vgl. LINDEMANN, KRAUSE, *J. pr.* [2] **115** [1927], 256, 262). — $NH_4C_7H_6O_4N_3 + H_2O$. Granatrote Prismen (K., B.). Monoklin (LANG, *A.* **128**, 175).

3.5-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

3.5-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 413) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße ammoniakalische Lösung (VOIT, *A.* **99**, 106) oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* **1865**, 51; GRIESS, *A.* **154**, 327). Aus 3.5-Dinitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 831) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (MERZ, WEITH, *B.* **15**, 2728). — *Darst.* 3.5-Dinitro-benzoesäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist; man filtriert und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure (GRIESS, *A.* **154**, 326). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei ca. 110° (GR.). Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 228°, bei raschem Erhitzen bei 236° (HÜBNER, *A.* **222**, 85), 240° (GR.). Ist nicht unzersetzt flüchtig (GR.). 1000 Tle. Wasser von 8° lösen 11 Tle. Säure; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol oder Äther (GR.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen (GR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8 \times 10^{-6}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 388). — Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Baryt entstehen CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, AMBÜHL, *B.* **7**, 213). Eine sehr verdünnte, wäßrige Lösung von 3.5-Diamino-benzoesäure färbt sich auf Zusatz von salpetriger Säure gelb (GR.); diese Reaktion kann zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von salpetriger Säure dienen (GR.). — $AgC_7H_7O_2N_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (GR.). — $Ba(C_7H_7O_2N_2)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Säulen oder Spieße. Sehr leicht löslich in kaltem

CO_2H / $H_2N \cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$

Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol (GR.). — $C_7H_8O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (V.). — $C_7H_8O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 95 Tln. Wasser von 11°, noch schwerer löslich in Alkohol (GR.). — $2C_7H_8O_2N_2 + 4HCl + PtCl_4$ (V.).

Äthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Hinzufügen der Lösung von 9 Tln. 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 414) in 90 Tln. heißem Alkohol zu 15 Tln. Zinnfeile, übergossen mit 30 Tln. Salzsäure (D: 1,19) (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 526). — Säulen (aus Äther). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und anderen organischen Mitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk unter Bildung von Kohlendioxyd, Äthylen und m-Phenylendiamin. — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. — $C_9H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Amid $C_7H_9ON_3 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer kochenden, wäßrigen Lösung von 3.5-Dinitro-benzamid (Bd. IX, S. 414) mit Schwefelammonium (MURETOW, *Z.* **1870**, 642). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $C_7H_9ON_3 + 2HCl$. Nadeln. — Pikrat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löst sich in 735 Tln. kaltem Wasser.

3.5-Bis-dimethylamino-benzoesäure-bis-hydroxymethylat $C_{13}H_{24}O_4N_2 = [(CH_3)_3N(OH)]_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid $C_{13}H_{22}O_2N_2I_2$ wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. 3.5-Diamino-benzoesäure, übergossen mit der 10-fachen Menge Methylalkohol, 2 Mol.-Gew. Ätzkali in konzentrierter wäßriger Lösung und 6 Mol.-Gew. Methyljodid mischt, durch weiteren allmählichen Zusatz von Kalilauge die Reaktion stets alkalisch hält, nach 24-stdg. Stehen filtriert, den Methylalkohol abdestilliert und den Rückstand mit Jodwasserstoffsäure versetzt; das auskrystallisierte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (GRIESS, *B.* **7**, 39). Die freie Base wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten (GR.). — Hygroskopische Blättchen. Reagiert stark alkalisch, fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — Chlorid $C_{13}H_{22}O_2N_2Cl_2 + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — Jodid $C_{13}H_{22}O_2N_2I_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Carbonat $C_{13}H_{22}O_2N_2(CO_3) + 3H_2O$. Alkalisch reagierende Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat $C_{13}H_{22}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen.

3.5-Bis-acetamino-benzoesäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Teile 3.5-Diamino-benzoesäure-äthylester (s. o.) und Eisessig auf 120° (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] **51**, 528). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 184°.

3.5-Bis-acetamino-benzamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Diamino-benzamid und Essigsäureanhydrid (MURETOW, *Z.* **1870**, 642). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°, schmilzt weit über 265°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

[5-Amino-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure $C_9H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen einer stark salzsauren Lösung von 1 Tl. 3.5-Diamino-benzoesäure mit 2 Tln. Oxalsäure (GRIESS, *B.* **21**, 1562). — Körner. Fast unlöslich in Wasser.

CO_2H

$H_2N\cdot$ [Benzolring] $\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$

3.5-Diureido-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 3.5-Diamino-benzoesäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* **2**, 47). — Körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_9O_4N_4)_2$ (bei 130°). Warzen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

2-Chlor-3.5-diamino-benzoesäure $C_7H_7O_2N_2Cl = (H_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit Zinnchlorür und Salzsäure (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* **1902 I**, 1293). — $C_7H_7O_2N_2Cl + 2HCl$. Nadelbüschel (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_7O_2N_2Cl + H_2SO_4 + H_2O$ Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 115° wasserfrei.

2-Chlor-3.5-bis-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des salzsauren Salzes der 2-Chlor-3.5-diamino-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* **1902** I, 1293). — Nadeln (aus Wasser). F: 288—289°. Löslich in viel heißem Wasser. — $AgC_{11}H_{10}O_4N_2Cl$.

2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzoesäure $C_7H_5O_2N_2Br_3 = (H_2N)_2C_6Br_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 3.5-Diamino-benzoesäure in wäßr. Lösung mit Bromwasser (GRIESS, *A.* **154**, 332). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heißem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $AgC_7H_4O_2N_2Br_3$.

2.4.6-Trijod-3.5-diamino-benzoesäure $C_7H_5O_2N_2I_3 = (H_2N)_2C_6I_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählicher Zugabe einer Lösung von 9 Tln. Jod und 3 Tln. Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge, daß die Lösung gerade farblos ist, zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Tln. 3.5-Diamino-benzoesäure (LÜTJENS, *B.* **29**, 2835). Man löst den mit schwefliger Säure gewaschenen Niederschlag in wenig schwachem Ammoniak und fällt die filtrierte Lösung durch Schwefeldioxyd. — Nadeln (aus verd. Alkohol). — $AgC_7H_4O_2N_2I_3$.

Triaminoderivate der Benzoesäure.

2.3.5-Triamino-benzoesäure $C_7H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure (S. 379) mit Zinnchlorür und Salzsäure (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* **1902** I, 1293). Entsteht neben Sulfanilsäure beim Behandeln von 4.6-Diamino-azobenzol-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4') $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2186) mit Zinn und konz. Salzsäure (GRIESS, *B.* **15**, 2199). — Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (G.). Die wäßr. Lösung färbt sich schnell weinrot (G.; P. C., SCH.). — Verkohlt bei der trocknen Destillation unter Entwicklung von Ammoniak (G.). In der wäßr. Lösung bewirkt Eisenchlorid einen braunen amorphen Niederschlag (G.). — $C_7H_9O_2N_3 + 3\,HCl$. Nadeln (aus Wasser) (P. C., SCH.). — $C_7H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G.). — Zinndoppelsalz. Nadeln (P. C., SCH.).

[Formel: CO_2H; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$]

3.5-Diamino-2-anilino-benzoesäure, 4.6-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)_2C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 4.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 380) mit 10%igem Schwefelammonium und sättigt mit Schwefelwasserstoff (ULLMANN, *A.* **366**, 84). — Krystalle. F: 237—238° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Wasser, kaum in Benzol und Äther.

2.4.6-Triamino-benzoesäure $C_7H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) mit Zinn und Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 102358; *C.* **1899** I, 1263). — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen in wäßr. Lösung Phloroglucin. Gibt mit salpetriger Säure eine intensiv gelbe Lösung, die auf Zusatz von Soda in Violett umschlägt. — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser).

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; NH_2]

3.4.5-Triamino-benzoesäure $C_7H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *A.* **163**, 12). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus heißem Wasser). Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagiert sauer. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und 1.2.3-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294). Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Setzt man zu der Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht. — $Ca(C_7H_8O_2N_3)_2$. Krystallinische Krusten. — $Zn(C_7H_8O_2N_3)_2 + 5(?)H_2O$. Nadeln. — $Zn(C_7H_8O_2N_3)_2 + 6H_2O$. Krystallaggregate. — $C_7H_9O_2N_3 + 2HCl$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Krystallisiert aus der wäßr. Lösung mit $^1/_2H_2O$. — $C_7H_9O_2N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol. — $C_7H_9O_2N_3 + 2HNO_3$. Schuppen. — $C_7H_9O_2N_3 + 2HCl + 2SnCl_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystalle, monoklin. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; NH_2]

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der Phenylessigsäure*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

Derivate der 2-Amino-phenylessigsäure.

2-Amino-phenylessigsäure-anilid $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [2-Nitro-phenylessigsäure]-anilid (Bd. XII, S. 275) mit Zinnchlorür und Salzsäure, neben viel Oxindol (Syst. No. 3183) (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 793). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

2-Amino-phenylessigsäure-nitril, 2-Amino-benzylcyanid $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* **17**, 508; PSCHORR, HOPPE, *B.* **43** [1910], 2544, 2547). — Versetzt man die entzinnte saure Lösung des Nitrils mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und erwärmt, so erhält man Indazol-carbonsäure-nitril (Syst. No. 3646) (S.; P., H.).

2-Acetamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von 1-Acetyl-oxindol (Syst. No. 3183) in kalter verdünnter Natronlauge (SUIDA, *B.* **12**, 1328). — Krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 142°. Löslich in Äther. Wird aus der alkal. Lösung durch Säuren gefällt. — Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien glatt in Essigsäure und Oxindol. — Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 459.

3-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

3-Amino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, BORGMANN, *B.* **16**, 2065). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149° (G., B.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol + Äther) (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1919).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umkrystallisieren von salzsaurer 3-Amino-phenylessigsäure aus siedendem Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1919). — Öl. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitril, 3-Amino-benzylcyanid $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* **17**, 506). — Bleibt bei —17° flüssig.

4-Brom-3-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* **10**, 1658; *Soc.* **37**, 98). — Nadeln. F: 133—134°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — $C_8H_8O_2NBr + HCl + H_2O$. Nadeln.

[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 459.

4-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

4-Amino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209; BEDSON, *Soc.* **37**, 92). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° (B.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol (R.). — Kupfersalz. Grüner, unlöslicher Niederschlag (R.). — Silbersalz. Niederschlag (R.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. 100 Tle. 94%iger Alkohol lösen bei 17—18° 3,12 Tle. (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1918). — Neutrales Sulfat. Tafeln (R.).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurer 4-Amino-phenylessigsäure und Methylalkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1919). — Öl, das auch in einer Kältemischung flüssig bleibt.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umkrystallisieren von salzsaurer 4-Amino-phenylessigsäure aus siedendem Alkohol (S., *B.* **28**, 1917). — Krystallinisch. F: 49,5°. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). 100 Tle. 94%iger Alkohol lösen bei 17—18° 9,73 Tle. — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$. — $C_{10}H_{13}O_2N + HI$.

Propylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester. — Öl (S., *B.* **28**, 1919). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. Schuppen.

Isoamylester $C_{13}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Äthylester. — Öl (S., *B.* **28**, 1919). — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Amylalkohol).

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-amid (Bd. IX, S. 456) und wäßr. Schwefelammonium (PURGOTTI, *G.* **20**, 598). — Schuppen. F: 153—154°.

4-Amino-phenacetaminoessigsäure, N-[4-Amino-phenacetyl]-glycin, 4-Amino-phenacetursäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 4-Nitro-phenacetursäure (Bd. IX, S. 456) in Schwefelammonium (HOTTER, *J. pr.* [2] **38**, 113). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MÜGGE, BÖMER, SOMMERFELDT, *Z. Kr.* **35**, 201). Sintert bei 200° unter Schwärzung zusammen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in heißem Äther und Chloroform (H.).

4-Amino-phenylessigsäure-nitril, 4-Amino-benzylcyanid $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) mit Zink und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* **3**, 474) oder Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* **3**, 474; GABRIEL, *B.* **15**, 835; FRIEDLÄNDER, *B.* **17**, 237). Entsteht in kleiner Menge neben 4.α-Diamino-hydrozimtsäure (S. 507) beim Behandeln einer kalt gehaltenen, äther. Lösung von 4.α-Dinitro-zimtsäureäthylester (Bd. IX, S. 609) mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 226, 229). — *Darst.* Man übergießt 100 g 4-Nitro-benzylcyanid und 136 g Zinn mit 600 ccm Alkohol und fügt unter Schütteln, ohne die Temperatur über 25° steigen zu lassen, allmählich 617 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Sobald das Zinn annähernd gelöst ist, erwärmt man auf 50°, bis Natronlauge die Flüssigkeit nicht mehr rot färbt, löst das auskrystallisierte Zinndoppelsalz durch Zugabe von Wasser und konzentriert das Filtrat im Vakuum bei 50°. Das abgeschiedene Zinnsalz wird in Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit Natronlauge zerlegt (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4403). — Blättchen (aus Wasser). F: 43,5—44,5° (G.), 46° (FRIED., M.; P., SEY., ST.). Kp: 312° (FRIED., M.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (FRIED., M.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heißem Wasser und Schwefelkohlenstoff (G.). — Einwirkung von Bromwasser: FRIED., M. Liefert mit Furfurol 4-Furfuralamino-phenylessigsäure-nitril $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Syst. No. 2461); mit Furfurol und alkoh. Natriumäthylat entsteht 4-Amino-α-furfural-phenylessigsäure-nitril $C_4H_3O \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Syst. No. 2645) (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2855). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Tafeln; schwer löslich in kaltem Alkohol (Cz.). — $2C_8H_8N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. In Wasser schwerer löslich als die freie Base (FRIED., M.). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (Cz.; FRIED., M.).

4-Acetamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 4-Amino-phenylessigsäure mit 2,5 Tln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* **15**, 841). — Krystalle. F: 168—170°.

Amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-phenylessigsäure-amid mit Acetamid auf 160—170° (PURGOTTI, *G.* **20**, 599). — Amorph. F: 235°.

Nitril, 4-Acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. 4-Amino-benzylcyanid mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid 5 Minuten auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* **15**, 836). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 95—97° (G.), 97° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229**, 231). Destilliert unzersetzt (F., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff (G.). Gibt in heißer wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Wasser, 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid (G.).

4 - Diacetylamino - phenylessigsäure - nitril, 4 - Diacetylamino - benzylcyanid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man kocht 20 Minuten lang 1 Tl. 4-Amino-benzylcyanid mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* **15**, 835). — Nadeln. F: 152—153°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und siedendem Wasser, mäßig in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwach in Alkohol und Äther.

4-Benzamino-phenylesigsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure mit Benzoylchlorid und Alkali (ORTON, *Soc.* **79**, 1354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°.

Amid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure durch Benzoylierung in Gegenwart von Ammoniak und Natronlauge (ORTON, *Soc.* **79**, 1353). — Platten (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in fast allen Solvenzien.

4-Ureido-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Abdampfen von 4-Cyanamino-phenylessigsäure (s. u.) mit salzsäurehaltigem Wasser (TRAUBE, *B.* **15**, 2121). — Warzen. Enthält über Schwefelsäure getrocknet $1^1/_2$ H_2O. Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 174°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Das Natriumsalz gibt mit Eisenchlorid einen rotgelben Niederschlag.

4-Cyanamino-phenylessigsäure $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine alkoh. Lösung von 4-Amino-phenylessigsäure (TRAUBE, *B.* **15**, 2121). — Tafeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon teilweise beim Umkrystallisieren aus Wasser. Geht beim Abdampfen mit salzsäurehaltigem Wasser in 4-Ureido-phenylessigsäure (s. o.) über. — Das Kupfersalz ist ein brauner, in Alkohol löslicher Niederschlag, der schnell schwarz wird.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-phenylessigsäure-nitril], N.N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-benzylcyanid], N.N'-Bis-[4-cyanmethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{14}N_4S = CS(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzylcyanid und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* **39**, 4374). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 191°. Fast unlöslich in Alkohol.

3-Brom-4-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen von 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid (s. u.) mit 5 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 840). — Schuppen (aus Wasser). F: 135—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

3-Brom-4-acetamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung von 4-Acetamino-phenylessigsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (GABRIEL, *B.* **15**, 841). — Nadeln. F: 164—165°.

Nitril, 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_9ON_2Br = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung von 4-Acetamino-benzylcyanid mit 1 Mol.-Gew. Brom (GABRIEL, *B.* **15**, 840). — Nadeln (aus Wasser). F: 127—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$, s. S. 459.

2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 459) mit wäßr. Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 824). — Rotbraune bis rotgelbe Nadeln. F: 184° bis 186°; leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Säuren (G., M., *B.* **14**, 825). — Liefert beim Behandeln mit Isoamylnitrit und Salzsäure 2-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200) (G., M., *B.* **14**, 826, 2334).

Methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 94° (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 825).

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, MEYER, *B.* **15**, 825). — Gelbe Nadeln. F: 100°. Liefert mit Äthylnitrit in Alkohol und konz. Salzsäure in der Wärme 2-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 665).

3-Nitro-4-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-benzylcyanid mit 10 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 837). — Orangegelbe Platten oder spitze Nadeln (aus Wasser). F: 143,5—144,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, mäßig in Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Verbindet sich mit Salzsäure zum Hydrochlorid, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. — Liefert mit konz. Salzsäure und Äthylnitrit bezw. Isoamylnitrit 3-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200).

3-Nitro-4-amino-phenylessigsäure-nitril, 3-Nitro-4-amino-benzylcyanid $C_8H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-benzylcyanid in 50 Tln. Wasser so lange mit n-Kalilauge, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert (GABRIEL, *B.* **15**, 839). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). F: 117—118°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser.

3-Nitro-4-acetamino-phenylessigsäure-nitril, 3-Nitro-4-acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_9O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino- oder von 4-Diacetylamino-benzylcyanid oder auch eines Gemisches beider Verbindungen in 8—10 Tle. roter rauchender Salpetersäure (GABRIEL, *B.* **15**, 836). — Schwefelgelbe Nadeln oder 4- bis 6-eckige Blättchen. F: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, mäßig in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff.

5-Brom-3-nitro-4-amino-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N_2Br = H_2N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-benzylcyanid (S. 459) mit 50 Tln. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 1994). — Goldgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 191° bis 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff.

5-Brom-3-nitro-4-acetamino-phenylessigsäure-nitril, 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_8O_3N_3Br = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid in 5 Tle. abgekühlte rauchende Salpetersäure (GABRIEL, *B.* **15**, 1993). — Schwach gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190—191°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol, spurenweise in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

4-Amino-phenylthioessigsäure-amid $C_8H_{10}N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(SH):NH$. *B.* Man erhitzt eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische ammoniakhaltige Lösung von 4-Nitro-benzylcyanid unter Druck auf 100°, sättigt nochmals mit Schwefelwasserstoff und erhitzt nochmals, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3938). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 173°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Wird beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien in 4-Amino-benzylcyanid und H_2S gespalten. Liefert mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2.4.5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4177) und 2.5-Bis-[4-amino-benzyl]-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4608).

Aminophenylessigsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von 2-, 3- oder 4-Amino-phenylessigsäure abzuleiten sind.

[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167° $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167—169° (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* **10**, 1658; *Soc.* **37**, 100). — Prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther. — $C_8H_8O_2NBr + HCl + H_2O$. Nadeln. In Wasser leichter löslich als 4-Brom-3-amino-phenylessigsäure.

[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 186° $C_8H_8O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 162° (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* **10**, 1658; *Soc.* **37**, 101). — Blättchen. F: 186°. Das salzsaure Salz ist in Wasser weniger löslich als das salzsaure Salz der 4-Brom-3-amino-phenylessigsäure oder das der [x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167°.

α-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

α-Amino-phenylessigsäure, C-Phenyl-glycin $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-phenylessigsäure, d-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von inaktiver α-Amino-phenylessigsäure (S. 460) mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) scheidet sich das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat der rechtsdrehenden α-Amino-phenylessigsäure zuerst aus; man zerlegt es durch Natronlauge (BETTI, M. MAYER, *B.* **41**, 2073; *G.* **38** II, 575). Beim Kochen von Formyl-d-α-amino-phenylessigsäure (s. u.) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1290). — Gleicht dem Antipoden (E. F., W.). $[\alpha]_D$: +111,87° (in Wasser; c = 0,7902) (B., M. MAY.); $[\alpha]_D^{20}$: +112,6° (in Wasser; p = 0,4705); $[\alpha]_D^{20}$: +158,09° (0,5427 g in 4,88 ccm n-Salzsäure und 2,18 ccm Wasser) (E. F., W.). — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure Linksmandelsäure (Bd. X, S. 194) und inaktive Mandelsäure, mit Natriumnitrit in konz. Salzsäure etwas linksdrehende neben inaktiver Phenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 449) (MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **95**, 791). Der Äthylester und der Amylester liefern bei der Einw. von salpetriger Säure die entsprechenden Ester der inakt. Mandelsäure neben wenig Ester der Linksmandelsäure (E. F., W.). Wird im Organismus des Hundes in Phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 654) und Linksmandelsäure übergeführt (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). Ist nahezu geschmacklos (E. F. W.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_8H_9O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 65° im Krystallwasser, wird dann unter Wasserverlust fest und schmilzt wieder bei 200—210° (Zers.); $[\alpha]_D$: +85,94° (in Wasser; c = 3,0145) (B., M. MAY.).

Rechtsdrehende α-Formamino-phenylessigsäure, Formyl-d-α-amino-phenylessigsäure $C_9H_9O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt inaktive α-Formamino-phenylessigsäure mit Cinchonin in Wasser um, filtriert das auskrystallisierte Cinchoninsalz der Formyl-l-α-amino-phenylessigsäure ab, setzt aus dem Filtrat durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure die Säure in Freiheit, kocht die erhaltene Lösung mit Chinin und zerlegt das sich ausscheidende Chininsalz der d-Säure mit Natronlauge (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1290). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende l-Verbindung (S. 460). $[\alpha]_D^{20}$: +259,3° (in alkoh. Lösung; p = 3,849).

b) ***Linksdrehende α-Amino-phenylessigsäure, l-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver α-Amino-phenylessigsäure durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (EHRLICH, *Bio. Z.* **8**, 446; *C.* **1908** I, 1632). Bei der Spaltung von inaktiver α-Amino-phenylessigsäure mit [d-Campher]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) krystallisiert das [d-campher]-β-sulfonsaure Salz der linksdrehenden α-Amino-phenylessigsäure aus; man zerlegt es durch Natronlauge (BETTI, M. MAYER, *B.* **41**, 2072; *G.* **38** II, 572). Beim Kochen von Formyl-l-α-amino-phenylessigsäure mit $10^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1290). — Platten (aus Wasser), Nadeln (aus heißem $50^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt oberhalb 305° (B., M. MAY.); schmilzt je nach der Art des Erhitzens im geschlossenen Capillarrohr bei 305—310° (korr.) (E. F., W.). Löslich in 207,6 Tln. Wasser von 25°, löslich in siedendem $50^0/_0$igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol; leicht löslich in Alkalien, schwer in konz. Salzsäure (E. F., W.). $[\alpha]_D$: —111,02° (in Wasser; c = 0,7566)(B., M. MAY.). $[\alpha]_D^{20}$: —157,78° (0,7438 g in 6,7 ccm n-Salzsäure und 3 ccm Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: —157,87° (0,5387 g in 4,85 ccm n-Salzsäure und 2,17 ccm Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: —165,43° (in $10^0/_0$iger Salzsäure; 0,3062 g in 8,2277 g Lösung) (E. F., W.). — Wird beim Kochen mit $10^0/_0$iger Salzsäure ziemlich rasch racemisiert (E.). Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure Rechtsmandelsäure (Bd. X, S. 192) und inaktive Mandelsäure, mit Nitrosylbromid rechtsdrehende Phenylbromessigsäure (Bd. IX, S. 452) und inaktive Phenylbromessigsäure (MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **95**, 791). Wird nach Verfütterung an den Hund teilweise unverändert ausgeschieden, teilweise in Benzoesäure und Hippursäure verwandelt (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). Ist nahezu geschmacklos (E. F., W.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei ca. 246° (korr.) unter Gasentwicklung; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (E. F., W.). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., W.). — [d-Campher]-β-sulfonat $C_8H_9O_2N + C_{10}H_{16}O_4S$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch) (PANICHI, *G.* **38** II, 573; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 562). F: 210—212° (Zers.); $[\alpha]_D$: —44,07° (in Wasser; c = 2,0885) (B., M. MAY.).

In salzsaurer Lösung rechtsdrehender α-Amino-phenylessigsäure-äthylester, [l-α-Amino-phenylessigsäure]-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der linksdrehenden α-Amino-phenylessigsäure (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1292). — Öl. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Schmilzt bei etwa 203° (korr.) unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +88,95° (in Wasser; p = 5,021).

Linksdrehende α-Formamino-phenylessigsäure, Formyl-l-α-amino-phenylessigsäure $C_9H_9O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Cinchoninsalz entsteht, wenn man inaktive α-Formamino-phenylessigsäure und Cinchonin in heißem Wasser löst und die Lösung erkalten läßt; man zerlegt das Cinchoninsalz mit n-Natronlauge (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1288). — Platten (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei raschem Erhitzen gegen 187°, schmilzt gegen 190° (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Leicht löslich in heißem Wasser und in Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —259,9° (in alkoh. Lösung; p = 4,006).

In alkalischer Lösung linksdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-phenylessigsäure, Anilinoformyl-l-α-amino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender α-Amino-phenylessigsäure mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung (EHRLICH, *Bio. Z.* **8**, 452; *C.* **1908** I, 1632). — Nädelchen (aus $50^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Schäumen; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —129,27° (in $n/_2$-Natronlauge; 0,5216 g in 10,1362 g Lösung).

c) ***Inaktive α-Amino-phenylessigsäure, dl-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 452) mit wäßr. Ammoniak (D: 0,90) auf 100—110° (STÖCKENIUS, *B.* **11**, 2002). Beim Kochen von α-Amino-phenylessigsäure-nitril (S. 462) mit verd. Salzsäure (TIEMANN, *B.* **13**, 383; vgl. ULRICH, *B.* **37**, 1688; ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **41**, 2062; Ж. **40**, 791). Entsteht neben Anilin beim Behandeln des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (Syst. No. 2048) mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* **227**, 344). — Prismen (aus siedendem Wasser + Alkohol), Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 256° (T.). Sublimiert bei 256° (ZELINSKY, STADNIKOW, Ж. **40**, 791; *B.* **41**, 2062), bei 265°, ohne zu schmelzen (ELBERS). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (STÖ.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 957,8 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). Läßt sich sowohl durch [d-Campher-]-β-sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) wie durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) in ihre optisch aktiven Komponenten spalten; die erste Methode eignet sich besonders zur Darstellung der l-Form, die zweite zur Darstellung der d-Form (BETTI, M. MAYER, *B.* **41**, 2072; *G.* **38** II, 572). — Zerfällt bei der trocknen Destillation glatt in Kohlendioxyd und Benzylamin (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1969). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast quantitativ Mandelsäure gebildet (T., FRI.; vgl. E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1293). Das salzsaure Salz liefert, mit Natrium in

siedendem Isoamylalkohol behandelt, neben viel unverändertem Material α-Isoamylamino-phenylessigsäure und Hexahydromandelsäure[1]) $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ [Nadeln (aus Wasser). F: 133°. Entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung] (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 218; FREUDENBERG, Privatmitteilung). Bindung von Kohlendioxyd durch α-Amino-phenylessigsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. α-Amino-phenylessigsäure, einem Hunde eingegeben, geht zum Teil als Mandelsäure in den Harn über (SCHOTTEN, *H.* **8**, 66). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + H_2O$. Hellblaue Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak (STADNIKOW, Ж. **38**, 945; *C.* **1907 I**, 342). — $HO\cdot Cu\cdot C_8H_8O_2N + H_2O$. Ziemlich unbeständige Krystalle (STAD., Ж. **38**, 946; *C.* **1907 I**, 342). — $AgC_8H_8O_2N$. Prismatische Krystalle. In Wasser fast unlöslich (T., FRIE.). — $Mg(C_8H_8O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (T., FRIE.). — $Ba(C_8H_8O_2N)_2$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (T., FRIE.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Prismen (STÖ.; T.). Gibt an Wasser Salzsäure ab; löslich in Alkohol (STÖ.). — $C_8H_9O_2N + H_2SO_4$. Blätter oder Tafeln. Gibt an Wasser Schwefelsäure ab (STÖ.). — $C_8H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln oder Tafeln (STÖ.). — $C_8H_9O_2N + H_3PO_4$ (STÖ.). — Oxalat $C_8H_9O_2N + C_2H_2O_4$. Nadeln oder Tafeln (STÖ.). — $Cu_3(C_8H_6O_2N)_2 + CuSO_4 + 6H_2O$. Hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver. Leicht löslich in Ammoniak. Wird durch kochendes Wasser zersetzt (STAD., Ж. **38**, 946).

Funktionelle Derivate der inakt. α-Amino-phenylessigsäure.

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in in Methylalkohol suspendierte α-Amino-phenylessigsäure (KOSSEL, *B.* **24**, 4145). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (K.). — Wird schon durch kaltes Wasser allmählich verseift (K.). Mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht Mandelsäure-methylester (K.). Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897 II**, 673). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Krystallwarzen. F: 224°; unlöslich in Äther (K.).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in in Alkohol suspendierte α-Amino-phenylessigsäure (KOSSEL, *B.* **24**, 4145). — Öl. Kp: 257° (K.). — Durch Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz in Gegenwart von Schwefelsäure kann Mandelsäure-äthylester (K., *B.* **24**, 4155) oder Phenyldiazoessigsäure-äthylester (Syst. No. 3646) (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1266) gebildet werden. Das salzsaure Salz gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid salzsauren α-[α-Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester $NC\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 473) (STADNIKOW, Ж. **40**, 1643; *B.* **41**, 4366). Das salzsaure Salz gibt mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in Äther in Gegenwart von etwas Wasser α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril (S. 473) (ST.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther (K.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HNO_2$. Nadeln. F: 59°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (K.).

Isoamylester $C_{13}H_{19}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von α-Amino-phenylessigsäure in Isoamylalkohol (KOSSEL, *B.* **24**, 4145). — Öl. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 154°.

Allylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von α-Amino-phenylessigsäure in Allylalkohol in der Wärme (KOSSEL, *B.* **24**, 4145). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäure-nitril (S. 462) und rauchender Salzsäure in der Kälte (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1968). — Wird von Säuren und Alkalien äußerst leicht in Ammoniak und α-Amino-phenylessigsäure gespalten. — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol.

Phenylglycyl-glycin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 16,7 g Phenylbromacetyl-glycin (Bd. IX, S. 453) in 100 ccm 25%igem wäßrigem Ammoniak und läßt die Lösung 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 192). — Blättchen (aus Wasser). F: 248° (korr.) (Zers.). 1 l Wasser löst etwa 8 g. Ziemlich wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Alkalien. — $CuC_{10}H_{10}O_3N_2$. Hellblaue Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

---

[1]) Die in Bd. X, S. 8 als Hexahydromandelsäure aufgeführte Verbindung von ZELINSKY, *B.* **41**, 2677 ist nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] von GODCHOT, FREZOULS, (*C. r.* **150**, 1250) und von WOOD, COMLEY (*Soc.* **125**, 2636) als Hexahydromandelsäure-amid erkannt worden. Die wirkliche Hexahydromandelsäure wird von GODCHOT, FREZOULS (*C. r.* **150**, 1249), von FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL (*B.* **56**, 197) und von WOOD, COMLEY (*Soc.* **125**, 2637) beschrieben.

Phenylglycyl-alanin A $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Phenylglycyl-alanin B (s. u.). — *B.* Aus Phenylbromacetyl-alanin A (Bd. IX, S. 453) und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 197). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 249° (korr.) (Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien.

Phenylglycyl-alanin B $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Phenylglycyl-alanin A (s. o.). — *B.* Aus Phenylbromacetyl-alanin B und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 197). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 239° (korr.). Löslich in 300—400 Tln. Wasser.

Phenylglycyl-l-asparagin $C_{12}H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (wahrscheinlich Halbracemat). *B.* Aus Phenylbromacetyl-l-asparagin (Bd. IX, S. 453) und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 199). — Prismen. F: 237° (korr.). In Wasser ziemlich leicht löslich, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —2,3° (0,4450 g in 4,6345 g Wasser und 2,3242 g n-Natronlauge gelöst).

α-Amino-phenylessigsäure-nitril, α-Cyan-benzylamin $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in wäßr. Methylalkohol oder in Ligroin in Gegenwart von etwas Wasser (ZELINSKY, STADNIKOW, Ж. **38**, 725; **40**, 791; *B.* **39**, 1725; **41**, 2063). Beim Stehen von Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit alkoh. Ammoniak (TIEMANN, *B.* **13**, 383; T., FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1967; MINOVICI, *B.* **29**, 2103; vgl. ULRICH, *B.* **37**, 1688). — Blättchen (aus Ligroin). F: 55° (M.). — Zink und Salzsäure reduzieren zu α-Phenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 177) (PURGOTTI, *G.* **24 II**, 429). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Ammoniak und Benzaldehyd (M.). Löst man α-Cyan-benzylamin mit Benzaldehyd in Äther und leitet in die gut gekühlte Lösung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem 2.4-Diphenyl-imidazol (Syst. No. 3488) ab (M.). — Hydrochlorid. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung (M.).

α-Methylamino-phenylessigsäure, α-Phenyl-sarkosin $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* α-Methylamino-phenylessigsäure-nitril entsteht beim Digerieren von Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Methylaminlösung bei 60—80°; durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das entsprechende Amid übergeführt und dieses zur Überführung in die Säure 5 Stdn. mit verd. Salzsäure gekocht (TIEMANN, PIEST, *B.* **14**, 1982). — Blättchen (aus Wasser). Sublimiert bei 274°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther.

Amid $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von α-Methylamino-phenylessigsäure-nitril mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PIEST, *B.* **14**, 1983). — Nadeln. F: 155°. — $C_9H_{12}ON_2+HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Benzalamid $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzalmethylamin (Bd. VII, S. 213) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid, neben β-Methylamino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 654) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2717). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Kaliumcyanidlösung auf α-Methylamino-phenylessigsäure-nitril und Benzaldehyd (v. M., P., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. — Durch Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen α-Phenyl-sarkosin, Benzaldehyd und Ammoniak.

Nitril, Methyl-[α-cyan-benzyl]-amin $C_9H_{10}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von Mandelsäurenitril mit 1 Mol.-Gew. Methylaminlösung bei 60—80° (TIEMANN, PIEST, *B.* **14**, 1982). — Öl. — Gibt ein bei 143° schmelzendes Nitrosoderivat und ein bei 187° schmelzendes Thioamid (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2717).

α-Diäthylamino-phenylessigsäure-amid $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des α-Diäthylamino-phenylessigsäure-nitrils (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4192). — Krystalle. F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol. — Durch wäßr. Salzsäure wird Diäthylamin abgespalten. Wird durch siedende Pottaschelösung in Diäthylamin, Ammoniak und Mandelsäure zerlegt.

α-Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril, Diäthyl-[α-cyan-benzyl]-amin $C_{12}H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylamin und Mandelsäurenitril (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4192). Durch Einw. von Kaliumcyanid auf das aus Benzaldehyd, Natriumdisulfitlösung und Diäthylamin entstehende Produkt (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4090). — Öl. Kp_{11}: 130—131° (KN., ME.), Kp_{16}: 142°; D_4^{19}: 0,9736 (KL., MA.). — Wird beim Verseifen in α-Diäthylamino-phenylessigsäure-amid übergeführt oder in Mandelsäure und Diäthylamin gespalten (KL., MA.).

Anhydrid des α-Diäthylamino-phenylessigsäure-hydroxymethylats, α-Diäthylamino-phenylessigsäure-methylbetain, N-Methyl-N.N-diäthyl-α-phenyl-betain $C_{13}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2(CH_3)N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O$. *B.* Man behandelt α-Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril-jodmethylat mit Ag_2O und kocht die erhaltene Ammoniumbase mit Barytwasser (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4193). — Hygroskopisches Pulver. F: 85—87°.

α-Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril-jodmethylat, Methyl-diäthyl-[α-cyan-benzyl]-ammoniumjodid $C_{13}H_{19}N_2I = (C_2H_5)_2(CH_3)NI \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril und Methyljodid unter Kühlung durch eine Kältemischung (K., M., *B.* **36**, 4193).

α-Isoamylamino-phenylessigsäure $C_{13}H_{19}O_2N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt α-Amino-phenylessigsäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol; zur Isolierung der α-Isoamylamino-phenylessigsäure löst man das entstandene Säuregemisch in überschüssiger Salzsäure, versetzt unter Eiskühlung mit einer Natriumnitritlösung, erwärmt, und extrahiert die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther; dieser hinterläßt beim Verdunsten ein sirupöses Reaktionsprodukt, dem man durch Erwärmen mit Wasser Mandelsäure entzieht, während α-Isoamylnitrosamino-phenylessigsäure zurückbleibt, die, in konz. Salzsäure mit Chlorwasserstoff behandelt, α-Isoamylamino-phenylessigsäure liefert (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 220). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 252°. In Salzsäure und Natronlauge löslich. — Wird durch trockne Destillation in Kohlendioxyd und Isoamylbenzylamin (Bd. XII, S. 1022) gespalten.

α-Anilino-phenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10 Tln. α-Brom-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 452) mit 100—150 Tln. Alkohol und 11—12 Tln. Anilin (STÖCKENIUS, *J.* **1878**, 779). Beim Erhitzen von α-Anilino-phenylessigsäure-amid (s. u.) mit verd. Salzsäure (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2030). Beim Kochen des α-Anilino-phenylessigsäure-äthylesters mit Kalilauge (HENZE, *B.* **32**, 3058). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168° (ST.). Sublimiert bei 173—175° in Nadeln (T., P.). Schmilzt bei 183° (H.). Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht in Alkohol (T., P.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — Zerfällt beim raschen Erhitzen unter Bildung von Anilin, wenig Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) und harzigen Produkten (T., P.). Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in 1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3595) über (H.). — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N)_2$. Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST.). — $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. Warzen und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt (ST.) — $C_{14}H_{13}O_2N + HNO_3$. Nadeln (ST.).

Äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und α-Brom-phenylessigsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2305). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der α-Anilino-phenylessigsäure (STÖCKENIUS, *J.* **1878**, 780). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 83—84° (ST.), 85° (B.), 89—90°; Kp: 325—330° (HENZE, *B.* **32**, 3056). — Liefert beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ α.α'-Phenylimino-bis-phenylessigsäure (S. 474) (H.).

α-[2-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und α-Brom-phenylessigsäureester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2761). — Krystalle (aus Ligroin). F: 53—54°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

α-[3-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-Chlor-Derivat. — Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 88—88,5° (B., *B.* **30**, 2762).

α-[4-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-Chlor-Derivat. — Säulen oder vierseitige Tafeln (aus Ligroin). F: 87,8° (B., *B.* **30**, 2763).

α-[2-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und α-Brom-phenylessigester (B., *B.* **30**, 2765). — Orangegelbe Prismen (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 69—69,5°.

α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-Nitro-Derivat. — Hellgelbe Tafeln (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 83—84° (B., *B.* **30**, 2766).

α-[4-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-Nitro-Derivat. — Gelbe Tafeln (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 120—120,5° (B., *B.* **30**, 2768).

α-Anilino-phenylessigsäure-amid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man läßt 1 Tl. α-Anilino-phenylessigsäure-nitril mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure 2 Tage stehen, gießt dann die Lösung in das 6fache Volumen Wasser und neutralisiert mit Ammoniak (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2030). — Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und

Äther, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure zu α-Anilino-phenylessigsäure verseift.

α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamid $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in zwei stereoisomeren Formen beim Behandeln von Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in Gegenwart der äquimolekularen Menge Benzaldehyd mit verdünnter alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung oder durch Kondensation von α-Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Benzaldehyd in siedender alkoholischer Kalilauge (v. Miller, Plöchl, Bruhn, *B.* **31**, 2700).

a) Höherschmelzende Form. Nädelchen (aus Isoamylalkohol oder Nitrobenzol). F: 249°; sehr wenig löslich. Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise in die niedrigerschmelzende Form um. Geht beim Kochen mit Eisessig in die niedrigerschmelzende Form über. Beim anhaltenden Kochen mit verd. Salzsäure entstehen Ammoniak, Benzaldehyd, α-Anilino-phenylessigsäure und harzige Produkte.

b) Niedrigerschmelzende Form. Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 208°. Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise in die höherschmelzende Form um. Geht durch längeres Erhitzen auf die Schmelztemperatur fast vollständig in die höherschmelzende Form über. Bei anhaltendem Kochen mit verd. Salzsäure entstehen Ammoniak, Benzaldehyd, α-Anilino-phenylessigsäure und harzige Produkte.

α-Anilino-phenylessigsäure-cuminalamid $C_{24}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in zwei stereoisomeren Formen aus Benzalanilin und Cuminol (Bd. VII, S. 318) in Gegenwart von alkoh. Cyankalium oder aus α-Anilino-phenylessigsäure-nitril und Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. Miller, Plöchl, Gerngross, *B.* **31**, 2702, 2703).

a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 226; löslich in Methylalkohol, Isoamylalkohol, Essigester, Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Petroläther. — Geht durch Kochen mit alkoh. Kaliumcyanidlösung teilweise in die niedrigerschmelzende Form über. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit Eisessig findet vollständiger Übergang in die niedrigerschmelzende Form statt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht ein nicht näher untersuchtes, bei 294° schmelzendes Produkt von komplizierter Zusammensetzung. Beim Kochen mit Salzsäure tritt Zerfall in Ammoniak, Cuminol und α-Anilino-phenylessigsäure ein. Beim Schmelzen mit Phenylhydrazin wird Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) gebildet.

b) Niedrigerschmelzende Form. Schwachgelbe Täfelchen. F: 198°; leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Chloroform, Essigester, heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Geht durch Kochen mit alkoh. Kaliumcyanidlösung teilweise in die höherschmelzende Form über. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert. Erhitzt man einige Zeit auf ca. 200°, so findet Übergang in die höherschmelzende Form statt. Wird beim Kochen mit Salzsäure viel schwieriger, als die höherschmelzende Form in Ammoniak, Cuminol und α-Anilino-phenylessigsäure gespalten. Beim Schmelzen mit Phenylhydrazin wird Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) gebildet.

α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitrils (S. 465) mit konz. Schwefelsäure (Sachs, Goldmann, *B.* **35**, 3338). — Gelbe Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in viel Wasser. — Beständig gegen Permanganat.

α-Anilino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem Anilin, Cyankalium und Benzaldehyd in Alkohol (Cech, *B.* **11**, 246), Benzol (Bucherer, D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415) oder Äther (Bucherer, Grolée, *B.* **39**, 992). Beim Erhitzen von Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) mit Anilin und etwas Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 100° (Tiemann, Piest, *B.* **15**, 2028). Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäure-nitril und Anilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kaliumcyanid bei Zimmertemperatur oder rascher bei 50—60°; noch besser als Kaliumcyanid wirkt Natriumacetat als Kondensationsmittel (Knoevenagel, Schleussner, *B.* **37**, 4079). Aus „benzalanilinhydrosulfonsaurem Natrium" (Bd. XII, S. 194, Zeile 3. v. o.) und Cyankalium in wäßriger Lösung bei 60° (Bucherer, Schwalbe, *B.* **39**, 2811; B., D. R. P. 157840, 157909; *C.* **1905** I, 316, 477) oder in siedender alkoholischer Lösung (Knoevenagel, Klucke, *B.* **37**, 4084). Beim Einleiten von gasförmiger Blausäure in geschmolzenes Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (Cech, *B.* **11**, 248). Bei der Einw. von wäßriger Blausäure auf Benzalanilin (Cech; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316) in Alkohol (Tiemann, Piest, *B.* **15**, 2029). Bei der Einw. von überschüssiger Blausäure auf Benzalanilin in Äther unter Eiskühlung (v. Miller, Plöchl, Bruhn, *B.* **31**, 2700). Beim Kochen von salzsaurem α-Amino-phenylessigsäure-nitril in alkoh. Lösung mit Anilin (B. A. S. F., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Petroläther oder absol. Alkohol). F: 85° (T., Piest). Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdampf (T., Piest). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol,

Äther, Benzol und Ligroin (T., PIEST). Unlöslich in Natronlauge und in verd. Säuren (CECH). In konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3327). — Entwickelt beim Erhitzen für sich Blausäure (T., PIEST). Wird von Permanganat in Acetonlösung zu α-Phenylimino-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 521) oxydiert (SACHS, WHITTAKER, *B.* **34**, 501). Versetzt man die alkoh. Lösung des α-Anilino-phenylessigsäure-nitrils mit Brom, bis sich die Lösung gelb färbt, so entsteht α-[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril (s. u.) (T., PIEST). Bromiert man in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat, bis Gelbfärbung eintritt, so werden α-[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril und [2.4-Dibrom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 658) erhalten (SA., GO.). α-Anilino-phenylessigsäure-nitril zerfällt mit Wasser bei 120° in Blausäure und Benzalanilin (CECH). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Anilin, Blausäure und Benzaldehyd (T., PIEST). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte α-Anilino-phenylessigsäure-amid (T., PIEST). Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Anilin und Mandelsäure (T., PIEST). Beim Erhitzen von α-Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Schwefel auf 115—120° entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Blausäure 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) (T., PIEST). α-Anilino-phenylessigsäure-nitril liefert bei der Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge zwei stereoisomere α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamide und geringe Mengen β-Anilino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (S. 654); das letzterer entsprechende Nitril bildet sich bei der Einw. von alkoh. Kaliumcyanidlösung auf α-Anilino-phenylessigsäure-nitril bei Gegenwart von Benzaldehyd (v. M., P., B.).

α-[4-Brom-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-4-brom-anilin $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) und 4-Brom-anilin (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

α-[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-2.4-dibrom-anilin $C_{14}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des α-Anilino-phenylessigsäure-nitrils mit Brom bis zur Gelbfärbung (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2032). Neben [2.4-Dibrom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 658) beim Behandeln von α-Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bis zur Gelbfärbung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3334). — Hellgelbe Rhomboeder (aus Alkohol). F: 92°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig löslich in Ligroin (T., P.). — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht verseift; beim Erwärmen damit werden Benzaldehyd und 2.4-Dibrom-anilin erhalten (T., P.).

α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-3-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) mit etwas Alkohol oder Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3337). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin; sonst leicht löslich. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton [3-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 710). Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure entsteht α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid (S. 464).

α-[4-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-4-nitro-anilin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man läßt N-Benzal-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 717) mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure stehen (ROHDE, *B.* **25**, 2054). Aus 4-Nitro-anilin und Mandelsäure-nitril beim Erhitzen mit etwas Alkohol oder Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3338). — Krystalle F: 129° (R.), 128° (S., G.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, schwer in Ligroin (R.).

α-Methylanilino-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 5,35 g Methylanilin mit 6,08 g α-Brom-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) 4 Stunden auf 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3176). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 72°.

α-Methylanilino-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Methylanilino-phenylessigsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3355). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 133°. Sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer in Benzol, leicht in Alkohol. Ist gegen verseifende Mittel beständig.

α-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Methylanilino-phenylessigsäure-amid in Eisessig mit Nitrit und Salzsäure unter Kühlung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3355). — Grüne Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich heftig beim Erhitzen auf 185—186°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Eisessig und Alkohol.

α-**[N-Methyl-4-nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid** $C_{15}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu der Lösung von 10 g *α*-Methylanilino-phenylessigsäure-amid in Eisessig zunächst 10 ccm konz. Schwefelsäure, kühlt stark ab, versetzt allmählich unter Schütteln mit einem Gemisch von 5 g konz. Schwefelsäure und 2,8 g konz. Salpetersäure, läßt noch $^1/_2$ Stunde in der Kälte stehen und gießt in Eiswasser (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3357). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid ein Hydroxylaminderivat, das durch Oxydation mit Dichromat und Essigsäure in *α*-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-amid übergeht.

α-**[N-Methyl-2.4-dinitro-anilino]-phenylessigsäure-amid** $C_{15}H_{14}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. gelindem Erwärmen von *α*-Methylanilino-phenylessigsäure-amid in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3357). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170—172°.

α-**Methylanilino-phenylessigsäure-nitril, Methyl-[*α*-cyan-benzyl]-anilin** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Kondensation von Methylanilin mit Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) bei Gegenwart von Alkohol (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3352). Man behandelt das aus Benzaldehyd, Natriumdisulfitlösung und Methylanilin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, KLUCKE, *B.* **37**, 4085). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 67° (S., G.), 63—64° (KN., KL.). Unlöslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich (S., G.).

α-**[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-Methyl-N-[*α*-cyan-benzyl]-4-nitroso-anilin** $C_{15}H_{13}ON_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und konz. Salzsäure auf *α*-Methylanilino-phenylessigsäure-nitril in Eisessig unter Eiskühlung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3353). — Grünstichig-gelbe Blätter. Zersetzt sich bei 83°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol und Benzol.

α-**[N-Methyl-4-nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-Methyl-N-[*α*-cyan-benzyl]-4-nitro-anilin** $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus *α*-Methylanilino-phenylessigsäure-nitril und konz. Salpetersäure in Eisessig (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3354). — Schwach gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 127°.

α-**Äthylanilino-phenylessigsäure-äthylester** $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 6,05 g Äthylanilin und 6,08 g *α*-Brom-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) 4 Stunden auf 100° (BISCHOFF, *B.* **30**, 3179). — Viereckige Tafeln. F: 38,9° bis 39,5°.

α-**Äthylanilino-phenylessigsäure-amid** $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt molekulare Mengen von Äthylanilin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) in Gegenwart von etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° und verseift das erhaltene flüssige Kondensationsprodukt mit stark gekühlter konz. Schwefelsäure (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3358). — F: 135°. Läßt sich nicht zu der entsprechenden Säure verseifen.

α-**o-Toluidino-phenylessigsäure** $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus *α*-Brom-phenylessigsäure und o-Toluidin (STÖCKENIUS, *J.* **1878**, 781). Bei 12-stdg. Erhitzen von *α*-o-Toluidino-phenylessigsäure-amid mit konz. Salzsäure (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 995). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—144°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (ST.).

α-**[4-Nitro-2-methyl-anilino]-phenylessigsäure-äthylester** $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α*-Brom-phenylessigsäure-äthylester und 4-Nitro-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 846) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2771). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118,3°.

α-**o-Toluidino-phenylessigsäure-amid** $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 995). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. Löslich in Äther, weniger in Alkohol und Ligroin.

α-**o-Toluidino-phenylessigsäure-nitril, [*α*-Cyan-benzyl]-o-toluidin** $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man erhitzt Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und o-Toluidin in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° (SACHS, *B.* **34**, 502). Aus salzsaurem o-Toluidin, Cyankalium und Benzaldehyd in Äther (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 995). Man gibt zu in Wasser suspendiertem o-Toluidin Benzaldehydnatriumdisulfitlösung und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2811). — Blättchen (aus Alkohol). F: 72—73°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (B., G.).

α-**m-Toluidino-phenylessigsäure-äthylester** $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und *α*-Brom-phenylessigsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2468). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 109°.

α-m-Toluidino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-m-toluidin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und m-Toluidin (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3332). — Blättchen (aus Ligroin). F: 97°.

α-p-Toluidino-phenylessigsäure $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-phenylessigsäure mit p-Toluidin und Alkohol (STÖCKENIUS, *J.* **1878**, 780). Beim Erhitzen der beiden stereoisomeren α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamide (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1739). Beim Erhitzen von β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 654) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (v. M., P., *B.* **29**, 1739). — Krystalle (aus alkoholhaltiger, starker Essigsäure). Schmilzt bei 178—182° unter Zersetzung (v. M., P.). Unlöslich in Wasser, nicht ganz leicht löslich in Alkohol (ST.).

α-p-Toluidino-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und α-Brom-phenylessigsäure-äthylester (BISCHOFF, *B.* **30**, 2472). — Nädelchen (aus einem Gemisch von Äther und Ligroin). F: 89—90° (STÖCKENIUS, *J.* **1878**, 781), 85—86° (B.).

α-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-phenylessigsäure-äthylester und 2-Nitro-4-methyl-anilin (Bd. XII, S. 1000) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2772). — Gelbrote Krystallwarzen (aus Äther und Ligroin). F: 106°.

α-p-Toluidino-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitrils (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 997). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroin.

α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamid $C_{22}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen neben β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 654) bei 30-stdg. Kochen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910), gelöst in 1 l Alkohol, mit 50 g Kaliumcyanid; man gießt die Lösung in viel Wasser, wäscht den nach einiger Zeit abfiltrierten Niederschlag mit Alkohol-Äther und kocht ihn mit Benzol aus, wobei die niedrigerschmelzende Form gelöst wird; zur Gewinnung der höherschmelzenden Form wird der in Benzol ungelöste Teil des Reaktionsproduktes mit Alkohol und dann mit Äther auskocht und schließlich aus Isoamylalkohol umkrystallisiert (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1734). Die höherschmelzende Form wird neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form, neben Desyl-p-toluidin (S. 103) und anderen Produkten erhalten, wenn man die Lösung von 100 g Benzal-p-toluidin und 54 g Benzaldehyd in 1 l 80%igem Alkohol mit 50 g Kaliumcyanid 20 Minuten kocht; läßt man dann über Nacht stehen, so hat sich nach dieser Zeit nur die höherschmelzende Form als Kaliumsalz ausgeschieden (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1736). Die beiden stereoisomeren Formen entstehen auch bei 1½-stdg. Kochen von 11 g α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril mit 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH, gelöst in 100 g 80%igem Alkohol (v. M., P., *B.* **29**, 1737).

a) Höherschmelzende Form. Nädelchen (aus Isoamylalkohol); gibt auch bei längerem Trocknen bei 120° den anhaftenden Isoamylalkohol nicht vollständig ab (v. M., P.). F: 261°; unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in heißer starker Essigsäure, in heißem Anilin, Isoamylalkohol, leicht in siedendem Nitrobenzol; schwer löslich in alkoh. Kali (v. M., P.). Gibt mit Brom eine sehr unbeständige Verbindung (v. M., P.). Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit alkoh. Kaliumcyanid teilweise in die niedrigerschmelzende Form über (v. M., P.). Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° in Benzaldehyd, Ammoniak und α-p-Toluidino-phenylessigsäure (v. M., P.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Prismen (aus Alkohol). F: 197°; leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in alkoh. Kali (v. M., P.). Absorbiert schon in der Kälte Brom und gibt damit eine Verbindung, die sich schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom zersetzt (v. M., P.). Geht beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise, beim Kochen mit Kaliumcyanid und Alkohol fast vollständig, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 120° quantitativ in die höherschmelzende Form über (v. M., P.). Zerfällt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure am Rückflußkühler in Benzaldehyd, Ammoniak und α-p-Toluidino-phenylessigsäure (v. M., P.).

α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-p-toluidin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem p-Toluidin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Äther (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 996). Man gibt zu in Wasser suspendiertem p-Toluidin Benzaldehydnatriumdisulfitlösung und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 50° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2811). Beim Erhitzen molekularer Mengen von Mandelsäure-nitril und p-Toluidin (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3332). Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäure-nitril und p-Toluidin in alkoh. Lösung in Gegenwart von

etwas Kaliumcyanid bei 50—60° (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4079). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 109° (K., SCHL.; B., SCHW.), 110° (SA., GO.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol (K., SCHL.). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 90—100° unter Abspaltung von Blausäure (SA., GO.).

α-Phenylbenzylamino-phenylessigsäure-nitril, α-Benzylanilino-phenylessigsäure-nitril, Benzyl-[α-cyan-benzyl]-anilin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

α-[asymm.-m-Xylidino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1111) und α-Brom-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) (BISCHOFF, *B.* **30**, 2477). — Stäbchen. F: 90,5°.

α-[α-Naphthylamino]-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-α-naphthylamin $C_{18}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Mandelsäure-nitril und α-Naphthylamin (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3333). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Mandelsäure-nitril und α-Naphthylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid auf 50—60° (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4080). Aus Benzal-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1227) und wäßr. Blausäure bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113° (S., G.), 116—117° (B. A. S. F.). Leicht löslich; färbt sich in alkoh. Lösung mit Chloranil blau (S., G.). Beim Erhitzen mit MICHLERschem Keton (S. 89) und Phosphoroxychlorid entsteht ein blauer Farbstoff der Diphenylnaphthylmethanreihe (MARON, D. R. P. 144536; *C.* **1903** II, 779).

α-[β-Naphthylamino]-phenylessigsäure $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Amids (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1010). — Pulver (aus Benzol). F: 175—176°. Färbt sich an der Luft hellrosa.

α-[β-Naphthylamino]-phenylessigsäure-amid $C_{18}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-[β-Naphthylamino]-phenylessigsäure-nitril in 80%iger Schwefelsäure durch Hinzufügen von konz. Schwefelsäure (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1010). — Pulver (aus Benzol + Ligroin). F: 158—159°.

α-[β-Naphthylamino]-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-β-naphthylamin $C_{18}H_{14}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem β-Naphthylamin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1009). Man erwärmt eine alkoh. Lösung von β-Naphthylamin mit Benzaldehydnatriumdisulfitlösung auf 50—60° und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid in Wasser bei 40° um (B., SCHWALBE, *B.* **39**, 2812). Aus molekularen Mengen β-Naphthylamin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) in wenig Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3326, 3333). Aus Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) und wäßr. Blausäure bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 119° (B., SCH.), 119—120° (SA., GO.).

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, *Soc.* **77**, 1217). — Schuppen. F: 76—77°.

Cl
$\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$

α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{13}N_2Br = C_{10}H_6Br\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus N-Benzal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1310) und Blausäure (M., *Soc.* **77**, 1216). — Blättchen. F: 92°.

α-o-Anisidino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-o-anisidin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Man verrührt o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) mit Benzaldehydnatriumdisulfitlösung bei 50° und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 70° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2811). — Prismen (aus Benzol). F: 73°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Alkohol.

α-p-Anisidino-phenylessigsäure $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch anhaltendes Kochen des entsprechenden Amids (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SCHEITZ, *B.* **31**, 2706). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Leicht veränderlich.

α-[4-Oxy-anilino]-phenylessigsäure-amid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (S. 469) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 999). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. Färbt sich an der Luft rasch braun.

α-p-Anisidino-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das entsprechende Nitril (s. u.) (v. MILLER, PLÖCHL, SCHEITZ, *B.* **31**, 2706). — Platten (aus Alkohol). F: 120°.

α-p-Anisidino-phenylessigsäure-benzalamid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei der Einw. alkoh. Kalilauge auf molekulare Mengen von α-p-Anisidino-phenylessigsäure-nitril und Benzaldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, SCHEITZ, *B.* **31**, 2707). Eine weitere Bildung s. unten bei der niedrigschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol). F: 222°. Wird beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Ammoniak und α-p-Anisidino-phenylessigsäure gespalten.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form und β-p-Anisidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 655) beim Kochen von Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) in Alkohol mit Benzaldehyd und einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid (v. MILLER, PLÖCHL, SCHEITZ, *B.* **31**, 2707). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 193°. Wird beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Ammoniak und α-p-Anisidino-phenylessigsäure gespalten.

α-[4-Oxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril, 4-[α-Cyan-benzylamino]-phenol $C_{14}H_{12}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427), Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 999). Aus 4-Amino-phenol, Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und wasserfreiem Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3347). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt nach B., GR. bei 113—114°. Spaltet nach S., GO. schon beim Erwärmen auf 50—60° allmählich Blausäure ab und zeigt dann unscharf (175—180°) den Schmelzpunkt des 4-Benzal-amino-phenols (182—183°). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Pyridin, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (B., GR.). Löslich in kalten verdünnten Alkalien; beim geringsten Erwärmen dieser Lösungen tritt Zersetzung ein (S., GO.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton entsteht 4-[α-Cyan-benzalamino]-phenol (Bd. XIII, S. 496) (S., GO.).

α-p-Anisidino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-p-anisidin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435), Cyankalium und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1000). Durch Zutropfen von Blausäure zu in Äther gelöstem Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) unter Eiskühlung (v. MILLER, PLÖCHL, SCHEITZ, *B.* **31**, 2706). — Nadeln (aus absol. Alkohol durch Wasser oder Ligroin). F: 85° (v. M., P., SCH.). Löslich in Äther, Aceton und Pyridin (B., G.). Empfindlich gegen Temperaturerhöhungen (B., G.). Geht bei langsamem Erhitzen anscheinend in Benzal-p-anisidin über (B., G.).

α-p-Phenetidino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-p-phenetidin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen p-Phenetidin und Mandelsäure-nitril in Aceton (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3347). — Gelbliche rhombenförmige Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F; 85°. Unlöslich in Wasser.

α-[α-Amino-benzylamino]-phenylessigsäure, α'-Amino-dibenzylamin-α-carbonsäure $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz eines lactamartigen Anhydrides dieser Säure [Nadeln; leicht löslich in Wasser, Alkohol] entsteht, wenn man eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 1 Mol.-Gew. Cyanwasserstoff versetzt, in die Lösung Chlorwasserstoff einleitet und den gefällten Niederschlag mit konz. Salzsäure behandelt; man erhält die Säure durch Zerlegung des salzsauren Salzes des Anhydrids in wäßr. Lösung mit Ammoniak (PLÖCHL, *B.* **14**, 1139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und liefert bei 100° das Anhydrid zurück.

Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid $C_{23}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot CH[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$. *B.* Beim Eintragen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in etwas mehr als 2 Mol.-Gew. abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* **13**, 2119). — Gelbliche krystallinische Masse. F: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in Benzaldehyd und α-Amino-phenylessigsäure-nitril bezw. α-Amino-phenylessigsäure. — $C_{23}H_{20}N_4 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockne, ätherische Lösung von Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid (P.). Krystallinisch. Zerfällt in Berührung mit Wasser in Salzsäure und Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid und dann weiter in Benzaldehyd und salzsaures α-Amino-phenylessigsäure-nitril.

α-Benzalamino-phenylessigsäure-nitril (Benzoylazotid, Hydrocyanbenzid) $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Entsteht neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit konzentriertem wäßr. Ammoniak

stehen bleibt (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **18**, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trocknem Ammoniakgas bei 100° sättigt und dann Äther und Alkohol zugibt (LAURENT, GERHARDT, *J.* **1850**, 487). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* **81**, 127). Durch Einleiten der Dämpfe von Ammoniumcyanid — entwickelt durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit Salmiak — in ein Gemisch von Alkohol und Benzaldehyd (SNAPE, BROOKE, *Soc.* **71**, 529). Aus Benzaldehyd und α-Amino-phenylessigsäure-nitril (PLÖCHL, *B.* **14**, 1143). Entsteht auch, wenn man Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit Alkohol übergießt, dann Blausäure und zuletzt etwas Salzsäure hinzufügt (REINECKE, BEILSTEIN, *A.* **136**, 173; vgl. P.). — Krystallkörner (aus siedendem Alkohol). Erweicht bei 198° und ist bei 202° geschmolzen (SN., BR., *Soc.* **71**, 529). Unlöslich in Wasser, löslich in 350—400 Tln. kochendem Alkohol (L.). — Beim Erhitzen auf 215° entstehen Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497), Lophin (Syst. No. 3492) und Isoamarin (Syst. No. 3491) (SN., BR., *Soc.* **75**, 208). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit verd. Salzsäure in Benzaldehyd und α-Amino-phenylessigsäure (P.).

α-Formamino-phenylessigsäure $C_9H_9O_3N$ = $OHC\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven α-Amino-phenylessigsäure und 98,5%iger Ameisensäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1287). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 176,5°. Schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 180° (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, Benzol und Äther. — Gibt mit Cinchonin in heißer wäßriger Lösung das Cinchoninsalz der Formyl-l-α-amino-phenylessigsäure; die aus den Mutterlaugen dieses Salzes in Freiheit gesetzte Säure liefert dann mit Chinin das Salz der entsprechenden d-Säure.

α-Benzamino-phenylessigsäure, α-Phenyl-hippursäure $C_{15}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 55026; *Frdl.* **2**, 529). Der Äthylester entsteht beim Schütteln von salzsaurem α-Amino-phenylessigsäure-äthylester mit Benzoylchlorid und überschüssigem Kali; man verseift durch Kalilauge (KOSSEL, *B.* **24**, 4151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (K.), 175,5° (B. & Co.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (K.). 1 Tl. löst sich in 686,8 Tln. Wasser von 17° (E. BAUM, *B.* **37**, 2961). — Liefert mit Phenol in Gegenwart von $POCl_3$ bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur α-Phenyl-hippursäure-phenylester (BAYER & Co., D. R. P. 55027; *Frdl.* **2**, 529; vgl. WEISS, *B.* **26**, 1699), oberhalb 100° dessen Anhydroderivat $C_{21}H_{15}O_2N$ (s. u.) (W., *B.* **26**, 1699; *H.* **20**, 411).

Äthylester $C_{17}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 84° (KOSSEL, *B.* **24**, 4151).

Phenylester $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-hippursäure, Phenol und Phosphoroxychlorid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 55027; *Frdl.* **2**, 529; vgl. WEISS, *B.* **26**, 1699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (B. & Co.). Liefert mit $POCl_3$ das Anhydrid $C_{21}H_{15}O_2N$ (s. u.) (W., *B.* **26**, 1699, 2642).

Anhydro-[α-phenyl-hippursäure-phenylester] $C_{21}H_{15}O_2N$ =

$C_6H_5\cdot O\cdot C$—O
‖ >C · C_6H_5 (?) (vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 265). *B.* Beim Erhitzen von
$C_6H_5\cdot C$—N

α-Phenyl-hippursäure mit Phenol und Phosphoroxychlorid auf über 100° (WEISS, *B.* **26**, 1699; *H.* **20**, 411). Beim Behandeln von α-Phenyl-hippursäure-phenylester mit Phosphoroxychlorid (W., *B.* **26**, 1699, 2642). — Nadeln. F: 101°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (W.). — Wird von wäßr. Alkali nicht angegriffen (W.). Salzsäure spaltet in Phenol und α-Phenyl-hippursäure (W.).

α-[2-Carboxy-benzamino]-phenylessigsäure, N-[α-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_5N$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Methylesters der α-Phthalimido-phenylessigsäure (Syst. No. 3214) mit einer wasserhaltigen methylalkoholischen Natriummethylatlösung (ULRICH, *B.* **37**, 1689). — Nadelbüschel. Sintert bei 159°. Schmilzt bei 162—163° unter Schäumen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht α-Phthalimido-phenylessigsäure.

α-Carbomethoxyamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g α-Amino-phenylessigsäure, 66,2 ccm n-Natronlauge, 7,5 g Chlorameisensäure-methylester und 3,5 g Soda (LEUCHS, GEIGER, *B.* **41**, 1722). — Nadeln (aus Benzol). F: 87—88°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Essigester, Chloroform, ziemlich löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in Petroläther.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-äthylesters (S. 471) mit Alkali

(KOSSEL, *B.* **24**, 4154; LEHMANN, *B.* **34**, 373). — Krystallwarzen (aus Äther + Ligroin). Sintert bei 115°, schmilzt bei 119—120° (korr.) (L.). Unlöslich in Ligroin (K.).

α-Ureido-phenylessigsäure, C-Phenyl-hydantoinsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von 5-Phenyl-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—NH \\ OC—NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3591) mit Barytwasser (PINNER, *B.* **21**, 2326). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

α-[ω-Äthyl-ureido]-phenylessigsäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Verbindung $OC\!<\!\begin{matrix} NH—C(C_6H_5)— \\ N(C_2H_5)\cdot CO \end{matrix}\!>\!N—CH\cdot C_6H_5$ with $OC\!<\!N(C_2H_5)\cdot CO$ (Syst. No. 3774) beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (PINNER, *A.* **350**, 137). — Prismen. F: 133—135° (Zers.). — $AgC_{11}H_{13}O_3N_2$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

α-[ω-l-Menthyl-ureido]-phenylessigsäure $C_{19}H_{28}O_3N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12—15-stdg. Schütteln von 5 g dl-α-Amino-phenylessigsäure, mit 6 g [l-Menthyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 25) und 33,3 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 417). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 161°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —69,23° (in 95%igem Alkohol; c = 0,7702).

α-[ω-Phenyl-ureido]-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-[ω-Phenyl-ureido]-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) mit Kalilauge (KOSSEL, *B.* **24**, 4153). — F: 154°.

α-Guanidino-phenylessigsäure $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-phenylessigsäure mittels einer wäßr. Guanidinlösung bei 80° (RAMSAY, *B.* **41**, 4392). — Amorphe Körner (aus der heißen salzsauren Lösung durch heißes Ammoniak). Zersetzt sich bei 260°. Leicht löslich in Alkalien und konz. Säuren. — $2C_9H_{11}O_2N_3 + HCl$. Viereckige Körner (aus Wasser). Bräunt sich gegen 250°, schmilzt gegen 255—258° (korr.) unter Zersetzung. — $2C_9H_{11}O_2N_3 + HNO_3$. Rechtwinklige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich gegen 215°, zersetzt sich gegen 220—226° (korr.).

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. α-Amino-phenylessigsäure-äthylester, gelöst in Äther, und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (KOSSEL, *B.* **24**, 4153). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung des [α-Cyan-benzyl]-urethans (S. 472) (LEHMANN, *B.* **34**, 373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54° (K.), 55° (L.).

α-Ureido-phenylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-phenylessigsäure-äthylester und Kaliumcyanat (KOSSEL, *B.* **24**, 4150). — Krystallmasse. F: 139—140°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

α-[ω-Phenyl-ureido]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäure-äthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in absol. Äther (KOSSEL, *B.* **24**, 4153). — Krystallpulver. F: 165°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

α-[ω-Phenyl-thioureido]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäure-äthylester, gelöst in Äther, und Phenylsenföl (KOSSEL, *B.* **24**, 4151). — Krystalle. F: 162°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von 125 ccm rauchender Salzsäure auf 5 g [α-Cyan-benzyl]-urethan (S. 472) (LEHMANN, *B.* **34**, 371). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 206—207° (korr.). Sehr wenig löslich oder unlöslich, außer in siedendem Alkohol. — Geht durch Erwärmen mit Alkali in 5-Phenyl-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—NH \\ OC—NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3591) über.

α-Ureido-phenylessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen von α-Ureido-phenylessigsäure-nitril (S. 472) in 10 Tle. gekühlte konz. Schwefelsäure; man gießt nach 6 Stunden in Eiswasser und neutralisiert unter Vermeiden von Erwärmung mit Ammoniak (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 697). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 223°, dabei in Ammoniak und 5-Phenyl-hydantoin zerfallend. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Säure in Ammoniak und 5-Phenyl-hydantoin. Mit verd. Natronlauge entsteht α-Ureido-phenylessigsäure (s. o.), während bei längerem Kochen mit alkoh. Kali teilweise Umwandlung in α-Amino-phenylessigsäure erfolgt.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-urethan $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 21 g Urethan (Bd. III, S. 22), 30 g Mandelsäure-nitril und 45 g Zinkchlorid (LEHMANN, *B.* **34**, 370). — Nädelchen (aus Petroläther oder verdünntem Alkohol). F: 83°. Unlöslich in kaltem Äther und kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol.

α-Ureido-phenylessigsäure-nitril, [α-Cyan-benzyl]-harnstoff $C_9H_9ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei 5—7-stdg. Erwärmen von 60 g Harnstoff mit 145 g Mandelsäurenitril auf 100° (PINNER, LIFSCHITZ, *B.* **20**, 2355; P., *B.* **21**, 2321). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 178° unter Zersetzung [Schmelzpunkt des 5-Phenylhydantoins]. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Wandelt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in 5-Phenyl-hydantoin (Syst. No. 3591) um.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-nitril (s. o.) in Natriumalkoholatlösung (LEHMANN, *B.* **34**, 374). — Prismen (aus Wasser). F: 137° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Äther und Benzol; unlöslich in kaltem verdünntem Alkali. — Reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Kochen nicht. Beim Kochen mit Alkali erfolgt Lösung unter Abspaltung von Hydroxylamin. Wird von siedender Ammoniaklösung oder konz. Salzsäure nicht zersetzt. — Hydrochlorid. Nädelchen. — $C_{11}H_{15}O_3N_3 + HBr$. Prismen (aus 50%iger Bromwasserstoffsäure).

Acetylderivat $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_{11}H_{14}O_3N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (LEHMANN, *B.* **34**, 376). — Krystallpulver. F: 165° (korr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in heißem Wasser und Petroläther.

Carbamidsäurederivat $C_{12}H_{16}O_4N_4$. *B.* Bei der Einw. wäßr. Kaliumcyanatlösung auf die Lösung von α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim in Alkohol und Salzsäure (LEHMANN, *B.* **34**, 376). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 163° (korr.) unter geringer Gasentwicklung. Schwach basisch. Unlöslich in Alkalien. — Hydrochlorid. Nädelchen. — Sulfat. Nädelchen. — Nitrat. Würfel.

Carbanilsäurederivat $C_{18}H_{20}O_4N_4$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim mit Phenylisocyanat in Xylol (LEHMANN, *B.* **34**, 377). — Krystallxylolhaltige Nädelchen, die bei 100° zu einem weißen Pulver zerfallen und bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

α-[Carboxymethyl-amino]-phenylessigsäure, C-Phenyl-iminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-[α-Cyan-benzyl]-glycin-äthylester (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **40**, 1640; *B.* **41**, 4364). — Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $CuC_{10}H_9O_4N + 3 H_2O$. Blaue Krystalle. — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich bei 220—222°. Wird schon beim Behandeln mit kaltem Wasser hydrolysiert.

Dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Dickes Öl. Kp_{17}: 220—221°; D_4^{16}: 1,1705; D_4^{75}: 1,1622. n^{18}: 1,5111 (ST., Ж. **41**, 914; *C.* **1909** II, 1989).

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dicke Flüssigkeit von honigartigem Geruch. Kp_{17}: 195—196°; D_4^{20}: 1,1059; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; n^{20}: 1,4976 (STADNIKOW, *B.* **41**, 4365; Ж. **40**, 1641; **41**, 915; *C.* **1909** I, 370; II, 1989).

Äthylester-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-aminoessigsäure-äthylester, N-[α-Cyan-benzyl]-glycin-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 7-tägigem Stehen von salzsaurem Glycinäthylester, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Äther in Gegenwart von etwas Wasser im direkten Sonnenlicht (STADNIKOW, *B.* **41**, 4364; Ж. **40**, 1639). — $C_{12}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 82°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in kalter 20%iger Salzsäure. Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure die C-Phenyl-iminodiessigsäure.

α-[α-Carboxy-äthylamino]-phenylessigsäure, C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben α-Amino-phenylessigsäure beim Erwärmen von salzsaurem α-[α-Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (STADNIKOW, *B.* **41**, 4366; Ж. **40**, 1644). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—213° (Zers.). Löslich in Wasser, sonst unlöslich. — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 210—212° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Aceton.

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure und Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wenig Schwefelsäure (STADNIKOW, *B.* **41**, 4368; Ж. **40**, 1646; **41**, 910; *C.* **1909** I, 370; II, 1989). — Dickes Öl. Kp_{13}: 182—183°. D_4^{16}: 1,0811; D_4^{24}: 1,0730; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; n^{19}: 1,4899.

Äthylester - nitril, α - [α - Cyan - äthylamino] - phenylessigsäure - äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Schütteln einer äther. Lösung von Acetaldehyd mit wäßr. Lösungen von salzsaurem α-Amino-phenylessigsäure-äthylester und Kaliumcyanid (STADNIKOW, *B.* **41**, 4366; Ж. **40**, 1643). — $C_{13}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in 20%iger Salzsäure. Wird beim Stehen mit Wasser hydrolysiert. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure α-Amino-phenylessigsäure, C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure neben Blausäure und Acetaldehyd; die Quantität der sich vorzugsweise bildenden Produkte ist abhängig von der Art des Erhitzens.

α - [Bis - (α - carboxy - äthyl) - amino] - phenylessigsäure $C_{14}H_{17}O_6N = [HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt eine wäßr. Lösung von salzsaurem C.C'-Diphenyl-iminodiessigsäure-äthylester-nitril (s. u.) und Kaliumcyanid mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, fällt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung den salzsauren α-[α-Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester (s. o.), behandelt diesen in gleicher Weise mit Kaliumcyanid und Acetaldehyd und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **41**, 888; *C.* **1909** II, 1868). — Nadeln. Zersetzt sich bei 206—208°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) mit wäßr. Alkali (HENZE, *B.* **32**, 3059). Aus α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-amid (s. u.) durch siedende konzentrierte Salzsäure (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 277). — Pulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 184—186° unter Zersetzung (v. W., R.; vgl. SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3336). — Silbersalz. Sehr unbeständig (v. W., R.).

α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure mit α-Brom-phenylessigsäure-äthylester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (HENZE, *B.* **32**, 3059). — Nadeln. F: 175—176°.

α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril durch Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 277). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 236°.

α-[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[α-Cyan-benzyl]-anthranilsäure $C_{15}H_{12}O_2N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Anthranilsäure, Benzaldehyd und Kaliumcyanid in Äther (BUCHERER, D. R. P. 157710; *C.* **1905** I, 415) oder in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 989). Man verrührt anthranilsaures Natrium mit Benzaldehyd-natriumdisulfitlösung bei 65° und setzt das entstandene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 80° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2812; BU., D. R. P. 157909; *C.* **1905** I, 477). Aus Benzalanthranilsäure (S. 334) und wäßrig-methylalkoholischer Blausäure bei 60—75° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). Aus Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und Anthranilsäure beim Verschmelzen oder in Alkohol bei 100° (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 276). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf.). Schmilzt nicht ganz scharf bei 171° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3336). Leicht zersetzlich; riecht in der Wärme nach Blausäure; der Schmelzpunkt sinkt bei wiederholtem Umkrystallisieren (SA., GO.). Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln (v. W., R.), fast unlöslich in Wasser (SA., GO.). Löslich in Alkalien (v. W., R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig-roter Farbe (SA., GO.). — Wird durch Kaliumpermanganat in Aceton völlig zerstört (SA., GO.). — Schmeckt bitter und kressenartig (SA., GO.).

α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril, C.C'-Diphenyl-iminodiessigsäure-äthylester-nitril $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Kaliumcyanid und Benzaldehyd auf den salzsauren α-Amino-phenylessigsäure-äthylester in Äther in Gegenwart von wenig Wasser im direkten Sonnenlicht (STADNIKOW, Ж. **40**, 1647; *B.* **41**, 4368). — Krystalle. F: 43—45°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther. — $C_{18}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Krystallpulver (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther; unlöslich in 20%iger Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert. Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in α-Amino-phenylessigsäure, Benzaldehyd und Blausäure gespalten.

α.α′-Phenylimino-bis-phenylessigsäure, N.C.C′-Triphenyl-iminodiessigsäure $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot N[CH(C_6H_5) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Schmelzen von α-Anilino-phenylessigsäure-äthylester (S. 463) mit $ZnCl_2$ (HENZE, *B.* **32**, 3056). Durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Brom-phenylessigsäure und α-Anilino-phenylessigsäure (S. 463) mit Natriumacetat auf etwas über 100° (H.). — Pulver (aus Alkohol oder Äther + Petroläther), das sich an der Luft leicht grünlich färbt und durch Anziehung von Feuchtigkeit verschmiert.

α-[4-Dimethylamino-anilino]-phenylessigsäure-amid $C_{16}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von α-[4-Dimethylamino-anilino]-phenylessigsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure bei höchstens 0° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3344). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 154—155°. Unzersetzt löslich in kalten verdünnten Säuren. Beim längeren Kochen tritt Benzaldehydgeruch auf. Gibt in saurer Lösung mit Dimethylanilin und Eisenchlorid eine rote, rasch grün werdende Färbung, die beim Verdünnen in Blau umschlägt. Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht ein in konz. Lösung grüner, beim Verdünnen blauer, Wolle und Seide indigoblau anfärbender Farbstoff. Die salzsaure Lösung reduziert Goldchloridlösung momentan. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure N.N-Dimethyl-N′-benzal-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 84).

[N.N′-p-Phenylen-bis-(α-amino-phenylessigsäure)]-diamid $C_{22}H_{22}O_2N_4 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Dinitrils (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1001). — F: 200° (unscharf).

α-[4-Dimethylamino-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N.N-Dimethyl-N′-[α-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) und Mandelsäure-nitril in Gegenwart von Natriumäthylat bei 100° (SACHS, *B.* **34**, 502; S., GOLDMANN, *B.* **35**, 3343). — Orangegelbe Nadeln. F: 106° (S., G.). Im reinen und trocknen Zustand ziemlich haltbar (S., G.). Unverändert löslich in kalter verdünnter Salzsäure zu einer rötlichen Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid eine violette, rasch verblassende Färbung gibt (S., G.). Chlorkalk erzeugt in essigsaurer Lösung die gleiche Färbung (S., G.). Oxydiert sich im feuchten Zustand rasch zum N.N-Dimethyl-N′-[α-cyan-benzal]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 107) (S., G.).

α-[4-Acetamino-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N′-[α-Cyan-benzyl]-N-acetyl-p-phenylendiamin $C_{16}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von N-Acetyl-p-phenylendiamin und Mandelsäure-nitril im geschlossenen Rohr (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3341). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

N.N′-p-Phenylen-bis-[α-amino-phenylessigsäure-nitril], N.N′-Bis-[α-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_{22}H_{18}N_4 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Phenylendiamin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1001). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Mandelsäure-nitril und Alkohol auf 100° unter oftmaligem Umschütteln (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3339). Man verrührt p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehydnatriumdisulfitlösung bei 40° und setzt nach 8 Stunden das entstandene Produkt mit Kaliumcyanid bei 80° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2813). — Vierseitige Prismen. F: 163° (S., Go.). Färbt sich an der Luft gelb (S., Go.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht bezw. sehr leicht löslich (S., Go.). — Färbt sich in Chloroformlösung durch Bromdampf intensiv violett (S., Go.). Liefert durch Oxydation mit Kaliumpermanganat N.N′-Bis-[α-cyan-benzal]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 108) (S., Go.).

N-Methyl-N-[α-aminoformyl-benzyl]-N′-[4-nitro-α-cyan-benzal]-p-phenylendiamin $C_{23}H_{19}O_3N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN){:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-amid (S. 465) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) bei Gegenwart von Ammoniak in alkoh. Lösung (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3356). — Purpurfarbige Pyramiden (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe.

N-Methyl-N-[α-cyan-benzyl]-N′-[4-nitro-α-cyan-benzal]-p-phenylendiamin $C_{23}H_{17}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN){:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-nitril (S. 466) und 4-Nitro-benzylcyanid bei Gegenwart von Piperidin in alkoh. Lösung (S., G., *B.* **35**, 3354). — Dunkelrotes Pulver. F: 174° (Zers.). — Wird in saurer alkoholischer Lösung beim Erwärmen sofort gespalten.

N.N′-[Diphenylen-(4.4′)]-bis-[α-cyan-benzylamin], N.N′-Bis-[α-cyan-benzyl]-benzidin $C_{28}H_{22}N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Mandelsäure-nitril mit 1 Mol.-Gew. Benzidin auf 100° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3348). — Gelbe Nädelchen (aus Aceton und Wasser). F: 201—202°.

α-Isoamylnitrosamino-phenylessigsäure $C_{13}H_{18}O_3N_2$ = $ON \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei der Einw. von Natrium und Isoamylalkohol auf α-Amino-phenylessigsäure entstandenen rohen α-Isoamylamino-phenylessigsäure (S. 463) durch Salzsäure und Natriumnitrit in der Wärme (EINHORN, PFEIFFER, *A.* **310**, 219). — Weiße Nädelchen (aus Wasser oder Benzol und Ligroin). F: 109°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

α-[3-Nitro-phenylnitrosamino]-phenylessigsäure-amid $C_{14}H_{12}O_4N_4$ = $ON \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf die eisessigsaure Lösung von α-[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid (S. 464) (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3338). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 156°.

α-Phenylnitrosamino-phenylessigsäure-nitril, N-Nitroso-N-[α-cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[α-cyan-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{11}ON_3$ = $ON \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf die alkoholische oder eisessigsaure Lösung von [α-Cyan-benzyl]-anilin (S. 464) (S., G., *B.* **35**, 3330). — Farblose Spieße (aus Petroläther). F: 55°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

α-[(3-Nitro-phenyl)-nitrosamino]-phenylessigsäure-nitril, N-Nitroso-N-[α-cyan-benzyl]-3-nitro-anilin, [3-Nitro-phenyl]-[α-cyan-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $ON \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus N-[α-Cyan-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 465) durch Nitrosierung (S., G., *B.* **35**, 3330, 3338). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90—91° (Zers.).

α-[Carbomethoxymethyl-nitrosamino]-phenylessigsäure-methylester, N-Nitroso-C-phenyl-iminodiessigsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_5N_2$ = $ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung von C-Phenyl-iminodiessigsäure-dimethylester (S. 472) (STADNIKOW, Ж. **40**, 1642; *B.* **41**, 4365). — Hellgelbes, dickes Öl. Kp_{16}: 201—203° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-[Carbäthoxymethyl-nitrosamino]-phenylessigsäure-äthylester, N-Nitroso-C-phenyl-iminodiessigsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2$=$ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung von C-Phenyl-iminodiessigsäure-diäthylester (S. 472) (STADNIKOW, Ж. **40**, 1642; *B.* **41**, 4366). — Gelbes, dickes Öl. Kp_{17}: 220—221° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Substitutionsprodukte der inakt. α-Amino-phenylessigsäure.

2-Chlor-α-anilino-phenylessigsäure-nitril, [2-Chlor-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{11}N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus [2-Chlor-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) und wäßr. Blausäure bei 80—100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316). — F: 77°.

4-Chlor-α-anilino-phenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2NCl$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch Verseifen mit konz. Salzsäure (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 271). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (Zers.). In organischen Mitteln löslich. — $AgC_{14}H_{11}O_2NCl$. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich am Licht und beim Kochen. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Amid $C_{14}H_{13}ON_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. WA., R., *J. pr.* [2] **65**, 270). — Nädelchen (aus Wasser) F: 145°. In Alkohol leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

Nitril, [4-Chlor-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{11}N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), Anilin und etwas Alkohol bei 100° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 269). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. In organischen Solvenzien leicht löslich.

4-Chlor-α-[3-chlor-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[4-Chlor-α-cyan-benzyl]-3-chlor-anilin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ = $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus N-[4-Chlor-benzal]-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 604) und Kaliumcyanid in Eisessig bei 100° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 268). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 88°.

4-Chlor-α-o-toluidino-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-α-o-toluidino-phenylessigsäure-nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 275). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 127°. Erleidet beim Aufbewahren geringe Zersetzung.

4-Chlor-α-o-toluidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Chlor-α-cyan-benzyl]-o-toluidin $C_{15}H_{13}N_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) mit o-Toluidin und Alkohol auf 100° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 275). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-Chlor-α-m-toluidino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch konz. Salzsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 274). — Schwach gefärbtes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.).

Amid $C_{15}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s u.) mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 274). — Krystallpulver (aus 50%igem Alkohol). F: 137—138°.

Nitril, [4-Chlor-α-cyan-benzyl]-m-toluidin $C_{15}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), m-Toluidin und etwas Alkohol in der Wärme (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 273). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

4-Chlor-α-p-toluidino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch rauchende Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 140—150° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 273). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 186° (Zers.).

Amid $C_{15}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 273). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 132°.

Nitril, [4-Chlor-α-cyan-benzyl]-p-toluidin $C_{15}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), p-Toluidin und etwas Alkohol bei 100° (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 272). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°.

N.N'-p-Phenylen-bis-[4-chlor-α-amino-phenylessigsäure-nitril], N.N'-Bis-[4-chlor-α-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_{22}H_{16}N_4Cl_2 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN]_2$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) in siedendem Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 278). — Gelbes Krystallmehl. F: 190°. Nur in Pyridin löslich.

N.N'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[4-chlor-α-amino-phenylessigsäure-nitril], N.N'-Bis-[4-chlor-α-cyan-benzyl]-benzidin $C_{28}H_{20}N_4Cl_2 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN]_2$. *B.* Aus Benzidin und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) in siedendem Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] **65**, 278). — Gelbes Krystallpulver. F: 237°. In den gebräuchlichen Mitteln fast unlöslich.

4-Brom-α-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot CH(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion des Natriumsalzes des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (Bd. IX, S. 458) mit Zink und Natronlauge (W. Wislicenus, Elvert, *B.* **41**, 4131). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei ca. 265°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-α-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,5) in eine abgekühlte Lösung von α-Amino-phenylessigsäure in konz. Schwefelsäure; man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisiert mit Bleicarbonat, zerlegt die filtrierte Lösung durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und fällt mit Alkohol (Plöchl, Loë, *B.* **18**, 1179). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in Salzsäure. Liefert mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung 3-Nitro-mandelsäure. — $Cu(C_8H_7O_4N_2)_2$. Blaßblaue Nadeln.

Diaminoderivate der Phenylessigsäure.

3.4-Diamino-phenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-amino-phenylessigsäure (S. 458) mit Zinn und Salzsäure (Gabriel, *B.* **15**, 1996). — Krystalle mit 1 H_2O. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol.

5-Brom-3.4-diamino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N_2Br = (H_2N)_2C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-3-nitro-4-amino-phenylessigsäure (S. 458) mit Zinn und Salzsäure (Gabriel, *B.* **15**, 1995). — Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 195—200°.

2.4.6-Trinitro-3.5-dianilino-phenylessigsäure-äthylester $C_{22}H_{19}O_8N_5 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.4.6-trinitro-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 460) durch Erwärmen mit überschüssigem Anilin (Jackson, Smith, *Am.* **32**, 176). — Krystallisiert aus Benzol in gelben Krystallen mit 2 Molekülen Benzol, die an der Luft in benzolfreie rote Prismen übergehen. F: 201°. Leicht löslich in Aceton, heißem Chloroform, heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Äther, Eisessig, sehr wenig in kaltem Ligroin, Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

3.α-Diamino-phenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-α-amino-phenylessigsäure (S. 476) mit Zinn und Salzsäure (PLÖCHL, LOË, *B.* **18**, 1181). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°.

4-Dimethylamino-α-anilino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen der berechneten Mengen 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril (S. 600) und Anilin auf 60° unter Zusatz von Alkohol (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3572). — Krystalle. F: 114°. Liefert durch Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Dimethylamino-α-phenylimino-phenylessigsäure-nitril (S. 652).

4-Dimethylamino-α-methylanilino-phenylessigsäure-amid $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von 4-Dimethylamino-α-methyl-anilino-phenylessigsäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3575). — F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

4-Dimethylamino-α-methylanilino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-methylanilin $C_{17}H_{19}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und Methylanilin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3575). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102—103°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Chloranil eine smaragdgrüne, mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

4-Dimethylamino-α-p-toluidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-p-toluidin $C_{17}H_{19}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Toluidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3573). — Krystalle. F: 127—128°.

4-Dimethylamino-α-o-anisidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-o-anisidin $C_{17}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3574). — Blättchen (aus Alkohol). F: 133°.

4-Dimethylamino-α-p-anisidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-p-anisidin $C_{17}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Anisidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3574). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109° bis 110°. — Spaltet leicht Blausäure ab.

4-Dimethylamino-α-p-phenetidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Dimethylamino-α-cyan-benzyl]-p-phenetidin $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Phenetidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3574). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 100°. — Spaltet leicht Blausäure ab.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 462).

3-Amino-2-methyl-benzonitril, 3-Amino-o-toluylsäure-nitril[1] $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-2-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 471) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in absolut-alkoholischer Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 1025). — Nadeln (aus Wasser). F: 95,5°.

[Formel: Benzolring mit CN, $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$]

4-Amino-2-methyl-benzoesäure, 4-Amino-o-toluylsäure[1] $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-2-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 471) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* **17**, 164). Beim Erhitzen von 5-Nitro-phthalid $O_2N \cdot C_6H_3{<}^{CH_2}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2463) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 205° (HÖNIG, *B.* **18**, 3449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (H.), gegen 165° (Zers.) (J.). Sublimiert in Nadeln (H.). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 200° in Kohlendioxyd und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (J.). Gibt mit salpetriger Säure 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 214) (J.). — $C_8H_9O_2N + H_3PO_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CH_3$, NH_2]

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 174°, x.x-Dinitro-4-anilino-o-toluylsäure vom Schmelzpunkt 174°, x.x-Dinitro-3-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4) vom Schmelzpunkt 174° $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der 4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 223° (Bd. IX, S. 474) mit Anilin auf dem Wasserbade (KUNCKELL, *B.* **41**, 2649). — Gelbe Masse. F: 174°.

x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 216°, x.x-Dinitro-4-anilino-o-toluylsäure vom Schmelzpunkt 216°, x.x-Dinitro-3-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4) vom Schmelzpunkt 216° $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der 4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt 187—191° (Bd. IX, S. 474) mit Anilin (KUNCKELL, *B.* **41**, 2649). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

5-Amino-2-methyl-benzoesäure, 5-Amino-o-toluylsäure[1] $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 471) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1959; **17**, 164). — Prismen (aus Wasser). F: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in heißem Alkohol.

CO_2H / $\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot$

Nitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von in Alkohol gelöstem 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 472) mit Zinn und Salzsäure (LANDSBERGER, *B.* **31**, 2881). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. Färbt sich an der Luft gelb. — $C_8H_8N_2 + HCl$. Gelblichweiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 220° nach vorhergehender partieller Zersetzung. — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Krystalle, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen. — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nädelchen. Schmilzt bei 177—179° unter Braunfärbung.

2-Aminomethyl-benzoesäure, Benzylamin-carbonsäure-(2) $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Carboxy-phenacetamid $H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 859) mit Brom und Kalilauge (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 953). — Krystalle. F: 217—220°. — Liefert beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung Phthalimidin $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>NH$ (Syst. No. 3183).

Nitril, 2-Cyan-benzylamin $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Digerieren von N-[2-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* **20**, 2231) oder alkoh. Kalilauge (G., LANDSBERGER, *B.* **31**, 2738). Entsteht neben 2.2'-Dicyan-dibenzylamin (S. 479) beim Stehen einer Lösung von 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in alkoh. Ammoniak (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2488). — Krystallinisch. Leicht löslich in kaltem Wasser (G.). Zieht Kohlensäure an (G.). — Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen (G., L.). Geht beim 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 230° in Phthalimidin $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>NH$ (Syst. No. 3183) über (G., L.). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Krystallisiert aus Wasser mit $1H_2O$ in Nadeln (G.), aus Alkohol wasserfrei in Stäbchen (G., L.). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei ca. 207° nach vorangehender Sinterung (G., L.). — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag (G.). F: ca. 219° (G., L.).

2-[Methylamino-methyl]-benzonitril, Methyl-[2-cyan-benzyl]-amin $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 108). — Prismen (aus Petroläther). F: ca. 100—105°. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol. Absorbiert begierig Kohlensäure. Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung N-Methyl-phthalimidin $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>N \cdot CH_3$ (Syst. No. 3183). — $C_9H_{10}N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Verwittert an der Luft. — $C_9H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol).

2-[Diäthylamino-methyl]-benzoesäure, N.N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 2-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 468) in Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) und Kochen des entstandenen Amids mit konz. Salzsäure (EINHORN, *A.* **300**, 156, 162; D. R. P. 91812; *Frdl.* **4**, 1319). — Nadelbüschel (aus Aceton). F: 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylamin und o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462). Gibt mit metallischem Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung

[1] Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

unter Entwicklung von Diäthylamin 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 9), „trans" und vielleicht auch „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15), trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 731), trans- und cis-2¹-Diäthylamino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 303). — $AgC_{12}H_{16}O_2N + 3H_2O$. Säulen (aus heißem Wasser). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser). F: 199°. — $2C_{12}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 189°.

Amid $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Pyramiden (aus Alkohol). F: 117°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester (Ei., *A.* **300**, 162). — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser). F: 152° (Ei.). $2C_{12}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelber krystallinischer Niederschlag. F: 201° (Ei.).

2-[Isobutylamino-methyl]-benzonitril, Isobutyl-[2-cyan-benzyl]-amin $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und Isobutylamin (Bd. IV, S. 163) in absol. Alkohol (O. Fischer, Wolter, *J. pr.* [2] **80**, 109). — Öl. — Liefert mit Kaliumcarbonatlösung N-Isobutyl-phthalimidin $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3183). — $C_{12}H_{16}N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 200°.

2-Anilinomethyl-benzonitril, [2-Cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in auf 90° erhitztes Anilin (Landsberger, *B.* **31**, 2882). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Alkohol (L.). — Wird von Kaliumpermanganat in N-Phenyl-phthalimid (Syst. No. 3210) übergeführt (L.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung N-Phenyl-phthalimidin $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3183) (O. Fischer, Wolter, *J. pr.* [2] **80**, 110). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Essigester + Äther). Färbt sich gegen 120° grau, dann braun und zersetzt sich bei 238° völlig (L.). — Chlorat $C_{14}H_{12}N_2 + HClO_3$. Tafeln. Schmilzt bei 171°, erstarrt dann wieder und verpufft bald darauf (L.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 186° nach vorhergehender Braunfärbung; schwer löslich (L.). — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 223° (L.).

Bis-[2-cyan-benzyl]-amin, 2.2'-Dicyan-dibenzylamin $C_{16}H_{13}N_3 = HN(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben salzsaurem 2-Cyan-benzylamin (S. 478) beim Stehen einer Lösung von 12 g 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in 110 ccm 10%igem alkoholischem Ammoniak (Day, Gabriel, *B.* **23**, 2488). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 125°. — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$. Nadeln. — Pikrat. Schmilzt gegen 195°. — $2C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrötliches Krystallpulver. Schwer löslich.

N.N-Dimethyl-N'-[2-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) in Alkohol beim Erhitzen (O. Fischer, Wolter, *J. pr.* [2] **80**, 109). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, sowie mit starker Salpetersäure ein Mononitroderivat (s. u.). — $C_{16}H_{17}N_3 + HCl + 3H_2O$. Tafeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). — Pikrat. Orangerote Spieße (aus absol. Alkohol). Färbt sich über 185° dunkel, zersetzt bei ca. 200°.

Nitroderivat $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_{16}H_{16}N_3\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-N'-[2-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin (s. o.) mit Natriumnitrit in saurer Lösung oder mit starker Salpetersäure (O. F., W., *J. pr.* [2] **80**, 110). — Rote Nadeln (aus Äther). F: 139°.

3. *Aminoderivate der 3-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

2-Amino-3-methyl-benzoesäure, 2-Amino-m-toluylsäure[1]**, 3-Methyl-anthranilsäure**[2] $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 480) mit Zinn und Salzsäure (Jacobsen, *B.* **14**, 2354; Findeklee, *B.* **38**, 3555) oder mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung (Freundler, *Bl.* [4] **1**, 222). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blätter (aus Wasser). F: 168—169° (Fr.), 172° (J.; Fi.). Fast unlöslich in Wasser (Fr.), sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (J.). — Geht bei 200° in o-Toluidin über (Fr.).

CO_2H / NH_2 / CH_3 (Strukturformel)

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer heißen, methylalkoholischen Lösung von 2-Amino-3-methyl-benzoesäure (S. 479) mit Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 222). Aus 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 481) in Methylalkohol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (JÜRGENS, *B.* **40**, 4412). — Dickes nach Apfelsinenschalen riechendes Öl. Kp_{23}: 153° (FR.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle. Wird durch Wasser dissoziiert (J.).

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-3-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 100° (JÜRGENS, *B.* **40**, 4411). — Krystalle (aus Wasser). F: 149°.

2-Acetamino-3-methyl-benzoesäure, 2-Acetamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.8-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (v. MILLER, MEYER, *B.* **24**, 1909). — Nadeln (aus Wasser). F: 193—194°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln. — $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blättchen.

4-Amino-3-methyl-benzoesäure, 4-Amino-m-toluylsäure[1]) $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 481) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 177) oder mit Eisenvitriol und Ammoniak (MÜLLER, *B.* **42**, 432). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (B., KR.), 169° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (B., KR.). — Gibt bei der Destillation mit Kalk (M.) oder Natronkalk (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 77) o-Toluidin. — Salze: B., KR. — $Ba(C_8H_8O_2N)_2 + 10\,H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure. — $2\,C_8H_9O_2N + H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem. — $C_8H_9O_2N + HNO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

CO_2H / $\cdot CH_3$ / NH_2 (Strukturformel)

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-methylesters (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium (HERRE, *B.* **28**, 598). — Prismen (aus Alkohol). F: 115° (H.), 118° (JÜRGENS, *B.* **40**, 4409 Anm. 4). — Beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol entsteht 4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-methylester (S. 481) (H.).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium (HERRE, *B.* **28**, 597). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 79°. — Beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol entsteht der 4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-äthylester (S. 481).

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzamid (Bd. IX, S. 481) und wäßr. Schwefelammonium (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* **144**, 181). — Krystallisiert aus heißem Wasser mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Methylamino-m-toluylsäure $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man bringt Äthylmagnesiumjodid in Äther mit o-Toluidin und Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) in Reaktion und leitet nach Aufhören der Äthangasentwicklung bei 200° Kohlendioxyd ein (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4490). — Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Löslich in den meisten organischen Solvenzien.

4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Äthylamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) zu einem Gemisch von Magnesium und Äthyljodid tropfen und erhitzt das Reaktionsprodukt 24 Stdn. lang im Kohlendioxydstrom auf 225° (H., SCH., F., *B.* **42**, 4492). — Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

4-[Acetyläthylamino]-3-methyl-benzoesäure, 4-[Acetyläthylamino]-m-toluylsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in Wasser mit Acetanhydrid (H., SCH., F., *B.* **42**, 4493). — Krystalle (aus Wasser). F: 228°.

4-Benzamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Benzamino-m-toluylsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6-Benzamino-1-methyl-3-isopropylbenzol (Bd. XII, S. 1170) mit verd. Salpetersäure (KELBE, WARTH, *A.* **221**, 169). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter 100°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-methylester, 4-Thionylamino-m-toluylsäure-methylester $C_9H_9O_3NS = OS:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3-methyl-benzoesäure-methylester (S. 480) mit Thionylchlorid in Benzol (HERRE, *B.* **28**, 598). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 94°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther.

4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-äthylester, 4-Thionylamino-m-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3NS = OS:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 10 g 4-Amino-3-methyl-benzoesäure-äthylester (S. 480) mit 7 g Thionylchlorid und 80 g Benzol (H., *B.* **28**, 597). — Gelbes Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 14—15°.

4-Methylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Methylnitrosamino-m-toluylsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure (S. 480) in kalter verdünnter Schwefelsäure durch Natriumnitrit (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4491). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 153°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser.

4-Äthylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Äthylnitrosamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (S. 480) in verd. Schwefelsäure durch Natriumnitrit (H., SCH., F., *B.* **42**, 4494). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther.

6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-4-amino-m-toluylsäure [1]) $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (S. 556), 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483), 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) und der 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 482) bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTESE, *G.* **35** II, 370). Beim Verseifen der 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) mit Schwefelsäure bei 150—155° (E., M., *G.* **35** II, 378). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 235°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr wenig in Benzol. Die Alkalisalze sind tiefgelb. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° unter Kohlensäure-Entwicklung 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844).

Methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) in methylalkoholischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff (E., M., *G.* **35** II, 379). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 169°.

6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-4-acetamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (s. o.). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 254—255° (Zers.) (E., M., *G.* **35** II, 370, 375). — $KC_{10}H_9O_5N_2$. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in selbst siedendem absolutem Alkohol; die wäßr. Lösung ist gelb gefärbt (E., M.).

5-Amino-3-methyl-benzoesäure, 5-Amino-m-toluylsäure [1]) $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der 5-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 482) in heißer ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (MÜLLER, *B.* **42**, 433). — Nadeln (aus Benzol). F: 183°. — Gibt bei der Destillation mit Kalk m-Toluidin. Geht mit salpetriger Säure in 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) über. — Kupfersalz. Krystalldrusen. — Silbersalz. Körnige Krystalle.

[Formel: CO_2H; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$]

6-Amino-3-methyl-benzoesäure, 6-Amino-m-toluylsäure [1]), **5-Methyl-anthranilsäure** [2]) $C_8H_9O_2N$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion der 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 482) mit Zinn und Salzsäure (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3555). Durch 10-stdg. Erhitzen von 1 g 6-Amino-3-methyl-benzonitril (S. 482) mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 100° (EHRLICH, *B.* **34**, 3375). Beim Kochen des Methylisatosäureanhydrids der Formel II (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 61). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172° (P.), 172,5° (E.), 175° (F.). Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (P.). — Läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung in 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) überführen (P.).

[Formel I: CO_2H; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$ — Formel II: $CH_3 \cdot$; CO; O; NH; CO]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Liefert beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) auf 120—130° 4-Oxo-6-methyl-chinazolin-dihydrid (Syst. No. 3568) (E.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 200—201° (Zers.) (E.), 207° (P.).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylisatosäureanhydrid der Formel II (S. 481) (Syst. No. 4298) mit Methylalkohol im Druckrohr auf 180° (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 69). — Säulen (aus Wasser). F: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser.

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des 6-Nitro-3-methyl-benzonitrils (Bd. IX, S. 482) mit Zinn und Salzsäure bei höheren Temperaturen (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3558). Beim Erwärmen von Methylisatosäureanhydrid der Formel II (S. 481) mit wäßr. Ammoniak (D: 0,895) (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 66). — Säulen (aus Chloroform). F: 178° (P.), 179° (F.). Unlöslich in Petroläther und Ligroin (F.), leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (P.).

Anilid $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Tl. Methylisatosäureanhydrid der Formel II (S. 481) (Syst. No. 4298) mit 2 Tln. Anilin (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 67). — Tafeln (aus Alkohol). F: 240°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht in Chloroform.

Nitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Man übergießt 30 g Zinn mit 45 ccm 25%iger Salzsäure und trägt 10 g 6-Nitro-3-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 482) in Mengen von ca. 0,5 g bei höchstens +30° ein (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3544). Aus 6-Nitro-3-chlormethyl-benzonitril (Bd. IX, S. 482) durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure (EHRLICH, *B.* **34**, 3374). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 63° (F.), 60—61° (E.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Ligroin, sonst leicht löslich (E.). — Durch Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 100° entsteht 6-Amino-3-methyl-benzoesäure (S. 481) (E.).

6-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Äthylamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd bei 225° in das Reaktionsprodukt aus Äthyljodid, Magnesium und Äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4494). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 191°. Die wäßrige und besonders die alkoholische Lösung fluorescieren sehr stark blauviolett; doch verschwindet die Fluorescenz schon auf Zusatz von verd. Essigsäure.

6-Acetamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Acetamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.3.6-Trimethyl-chinolin (Syst. No. 3081) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (v. MILLER, OHLER, *B.* **24**, 1910). — Asbestartige Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 193—194°.

6-Äthylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Äthylnitrosamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 6-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in kalter verdünnter Schwefelsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* **42**, 4495). — Krystalle (aus Wasser). F: 184°.

4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-6-amino-m-toluylsäure[1]) $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (S. 556), 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 481), 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 481) und 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483) bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTESE, *G.* **35** II, 370). Durch Verseifung von 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure mit Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) bei 100—120° (E., M., *G.* **35** II, 377). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 239° bis 240° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Benzol. Bildet gelbe Alkalisalze. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200°. Gibt beim Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Alkohol unter Zusatz von Ammoniak 5.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) (s. u.).

Methylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483) in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff (E., M., *G.* **35** II, 379; vgl. *G.* **33** II, 289). — Rötliche Krystalle. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol (E., M., *G.* **33** II, 290).

5.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in alkoh. Ammoniak am Rückflußkühler

$$O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2) \cdot CH_3$$

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

(E., M., *G.* **35** II, 380). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 298°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien. Die Salze sind meist rot gefärbt. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 3.5.7-Trinitro-2-methyl-acridon (Syst. No. 3187).

4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-6-acetamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (S. 556), 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 482), 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 481) und deren Acetylderivat (S. 481) bei der Oxydation des 6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylols (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (E., M., *G.* **35** II, 370, 372). — Schwefelgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (Ranfaldi, *G.* **35** II, 373; *R. A. L.* [5] **14** I, 627; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 680). F: 223—225° (Zers.) (E., M.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Benzol, Xylol, leicht in Alkohol, Essigester und Essigsäure (E., M.). — $KC_{10}H_9O_5N_2$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in siedendem absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser (E., M.).

3-Aminomethyl-benzoesäure, Benzylamin-carbonsäure-(3) $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3) (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (Einhorn, Mauermayer, *A.* **343**, 295). Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 10 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (Reinglass, *B.* **24**, 2419). Aus N-[3-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (s. u.) und konz. Salzsäure im Druckrohr bei 200° (R.). — Schüppchen (aus Wasser). F: 215—218° (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isophthalsäure (Bd. IX, S. 832) (Ei., M.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelber krystallinischer Niederschlag (R.).

3-Aminomethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylamin $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Neben N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214), beim Eindampfen der wäßr. Lösung der N-[3-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (s. u.) bis fast zur Trockne (Ehrlich, *B.* **34**, 3367). — Stark basisches Öl. — $C_8H_8N_2 + HCl$. Nadelsterne (aus Alkohol). F: 221° bis 222°. — Oxalat $C_8H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Nädelchen. Schmilzt bei 196,5° unter Schäumen. — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 217° (Zers.). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe sechsseitige Prismen (aus viel Wasser). F: 240°.

3-Anilinomethyl-benzonitril, [3-Cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) und Anilin auf dem Wasserbade (O. Fischer, Wolter, *J. pr.* [2] **80**, 107). — Prismen (aus Ligroin). F: 70°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158°.

3-[Chloracetamino-methyl]-benzoesäure, N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) und 10 g Benzoesäure in 100 g konz. Schwefelsäure bei 50° (Einhorn, D. R. P. 156398; *C.* **1905** I, 55; Einhorn, Mauermayer, *A.* **343**, 295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Benzylamin-carbonsäure-(3) (s. o.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der 3-[Chloracetamino-methyl]-benzoesäure mit 3%iger alkoh. Salzsäure (Ei., M., *A.* **343**, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien.

3-[Benzamino-methyl]-benzoesäure, N-Benzoyl-benzylamin-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g N-Methylol-benzamid (Bd. IX, S. 207) und 5 g Benzoesäure in 25 g konz. Schwefelsäure (Einhorn, D. R. P. 156398; *C.* **1905** I, 55; Einhorn, Bischkopff, Szelinski, *A.* **343**, 251). — Wärzchen (aus verd. Alkohol). F: 186° (Ei., Bi., Sz.), 190° (Ei.).

N-[3-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20—25 Minuten langem Erhitzen von 5 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit ca. 40 ccm 30%iger Natronlauge (Reinglass, *B.* **24**, 2420). — F: 228° bis 230°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° entsteht 3-[Aminomethyl]-benzoesäure (s. o.).

N-[3-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{12}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen einer Lösung von 5 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) in 70 ccm Alkohol mit 8 ccm ca. $2^1/_2$-fach normaler alkoholischer Kalilauge (Ehrlich, *B.* **34**, 3366). — Nädelchen. Schmilzt bei 175° unter Schäumen und Rückbildung von N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid. Schwer löslich in Äther, Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Eindampfen der wäßr. Lösung bis fast zur Trockne Phthalsäure, 3-Cyan-benzylamin (s. o.) und N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid.

Dibenzylamin-dicarbonsäure-(3.3') $C_{16}H_{15}O_4N = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Bis-[α-imino-3-carboxy-benzyl]-sulfids (Bd. IX, S. 841) mit Zink und Salzsäure (BRÖMME, *B.* **20**, 529). — Schmilzt oberhalb 300°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Zinksalz. In Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich.

Dinitril, Bis-[3-cyan-benzyl]-amin, 3.3'-Dicyan-dibenzylamin $C_{16}H_{13}N_3 = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Einw. von 10 ccm 10%igem alkoh. Ammoniak auf 2 g 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) bei 100° (EHRLICH, *B.* **34**, 3368). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 54°. Schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$. Prismen und Stäbchen (aus Alkohol). F: 234—235°. — $2C_{16}H_{13}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nädelchen. Färbt sich am Licht und beim Erhitzen dunkel, zersetzt sich oberhalb 250° unter Grünfärbung. — Pikrat $C_{16}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen und Stäbchen. F: 170°. — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl + AuCl_3$. Nädelchen. F: 209°. Unlöslich in Wasser. — $2C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Wird bei 110° pfirsichfarben, schmilzt bei 231° unter Schäumen.

Tribenzylamin-tricarbonsäure-(3.3'.3'') $C_{24}H_{21}O_6N = N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 1 g Tris-[3-cyan-benzyl]-amin (s. u.) mit 6 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 120—130° (E., *B.* **34**, 3370). — Nädelchen (aus Methylalkohol). Sintert bei 245° und schmilzt bei 248—249° unter Braunfärbung. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. — $Ag_3C_{24}H_{18}O_6N$. Weißer Niederschlag.

Trinitril, Tris-[3-cyan-benzyl]-amin, 3.3'.3''-Tricyan-tribenzylamin $C_{24}H_{18}N_4 = N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 4 g Bis-[3-cyan-benzyl]-amin (s. o.) mit 2,5 g 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) auf 100° (E., *B.* **34**, 3369). — Tafeln (aus Äther). F: 118—119°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, leicht in Essigester, Benzol, schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin.

3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-aminomethyl]-benzoesäure-äthylester, N-[N.N-Diäthyl-glycyl]-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{24}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 483) und 5,7 g Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in 30 g Alkohol (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* **343**, 297). — Öl. — Pikrat $C_{16}H_{24}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 146°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol.

3-[Phenylnitrosamino-methyl]-benzonitril, N-Nitroso-N-[3-cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[3-cyan-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{11}ON_3 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus [3-Cyan-benzyl]-anilin (S. 483) in verd. Schwefelsäure mit wäßr. Natriumnitritlösung (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63°. — Alkoholische Salzsäure bildet [3-Cyan-benzyl]-anilin zurück.

6-Nitro-3-anilinomethyl-benzonitril, [4-Nitro-3-cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-3-cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 482) mit Anilin (EHRLICH, *B.* **34**, 3374 Anm.). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 135°.

4.6-Bis-acetamino-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Bis-acetamino-m-toluylsäure[1]) $C_{12}H_{14}O_4N_2$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation des 4.6-Bis-acetamino-m-xylols (Bd. XIII, S. 184) mit Kaliumpermanganat neben 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (S. 557) (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 846). — Nadeln (aus Wasser). F: 272,4° (korr.). Löslich in Alkohol, verd. Essigsäure, schwer löslich in Wasser; leicht löslich in kaustischen oder kohlensauren Alkalien. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende Methylacetamino-acetanthranil der Formel II (Syst. No. 4383) über.

I. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CO_2H)(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$ II. $CH_3 \cdot$, $CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_2 < {}^{CO-O}_{N=C \cdot CH_3}$

4. *Aminoderivate der 4-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

2-Amino-4-methyl-benzoesäure, 2-Amino-p-toluylsäure[1]**, 4-Methyl-anthranilsäure**[2], Homoanthranilsäure $C_8H_9O_2N$, Formel I. *B.* Beim Kochen des 2-Amino-4-methyl-benzonitrils (s. u.) oder des 2-Amino-4-methyl-benzamids (s. u.) mit Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs (NIEMENTOWSKI, *B.* **21**, 1539; *J. pr.* [2] **40**, 15). Aus 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 501) mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, ROŻAŃSKI, *B.* **21**, 1997; NOYES, *Am.* **10**, 479). — Nadeln (aus $96^0/_0$igem Alkohol). F: 177° (NI.), 177—178° (NO.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroin (Kp: 100—120°) und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (NI.). — Zerfällt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und m-Toluidin (NI.). Gibt beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) 4-Oxo-7-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (NI., *J. pr.* [2] **51**, 566). Liefert mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) das Methylisatosäureanhydrid der Formel II (Syst. No. 4298) (NI., RO., *B.* **22**, 1675). Bei längerem Erhitzen mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) erst auf ca. 130°, dann auf ca. 160° entstehen die Verbindungen $C_{24}H_{20}O_5N_2$ (s. u.) und 4-Oxy-2.7-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3342) (NI., *B.* **27**, 1401). Beim Erhitzen mit Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) entsteht die Verbindung $C_{28}H_{28}O_5N_2$ (s. u.) (NI., *B.* **27**, 1402). — Salze: NOYES. $Cu(C_8H_8O_2N)_2$ (bei 135°). Hellgrüner, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ca(C_8H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_8H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

I. $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(CH_3)$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO \cdot O}_{NH \cdot CO}$

Verbindung $C_{24}H_{20}O_5N_2$. *B.* Entsteht neben 4-Oxy-2.7-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3342) beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) erst auf ca. 130°, dann auf ca. 160° (NIEMENTOWSKI, *B.* **27**, 1401). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 350°. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in siedendem Amylalkohol und Eisessig; unlöslich in Säuren, löslich in Alkalilauge.

Verbindung $C_{28}H_{28}O_5N_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) (N., *B.* **27**, 1402). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 345°. Sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

2-Amino-4-methyl-benzamid, 2-Amino-p-toluylsäure-amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 2 Gew.-Tln. 2-Amino-4-methyl-benzonitril (s. u.) mit 1 Gew.-Teil Ätzkali in 40 Gew.-Teilen Wasser (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 10). — Blättchen. F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — $C_8H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Nadeln.

2-Amino-4-methyl-benzonitril, 2-Amino-p-toluylsäure-nitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-4-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 501) mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 6) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GLOCK, *B.* **21**, 2662; BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* **27**, 1295) bei gewöhnlicher Temperatur. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94° (korr.) (B., H.), 94° (N.), 93° (G.). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol (N.). — Wird von konz. Salzsäure bei 180° in Kohlendioxyd, Ammoniak und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) zerlegt (N.).

2-Formamino-4-methyl-benzoesäure, 2-Formamino-p-toluylsäure $C_9H_9O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Ameisensäure (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 18). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 183° unter Gasentwicklung zu schmelzen, wird aber erst bei 186—187° klar. Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Sehr leicht löslich in Alkalien. — Bei der trocknen Destillation entsteht Form-m-toluidid (Bd. XII, S. 860).

2-Acetamino-4-methyl-benzoesäure, 2-Acetamino-p-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid, Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Umkrystallisieren aus wäßr. Alkohol (N., *J. pr.* [2] **40**, 19). — Nadeln. F: 183°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und in siedendem Benzol.

Nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem 2-Amino-4-methyl-benzonitril (s. o.) und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 8; BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* **27**, 1296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (N.), 136° (korr.) (B., H.). Sehr

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und siedendem Ligroin (Kp: 100—120°) (N.; B., H.). — Gibt in 10%iger Kalilauge mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung 4-Oxo-2.7-dimethyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (B., H.).

2-Propionylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Propionylamino-p-toluylsäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Propionsäureanhydrid (BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* **27**, 1296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, löslich in Benzol, Äther, schwer löslich in Gasolin.

2-Isobutyrylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Isobutyrylamino-p-toluylsäure-nitril $C_{12}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Isobuttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Gasolin.

2-Isovalerylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Isovalerylamino-p-toluylsäure-nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Isovaleriansäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, Äther, Alkohol und Chloroform, löslich in Gasolin.

2-Benzamino-4-methyl-benzonitril, 2-Benzamino-p-toluylsäure-nitril $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) werden gesondert in Pyridin gelöst und die Lösungen gemischt (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1297). — Nadeln (aus Benzol). F: 145° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer in Äther und Gasolin.

2-[3-Nitro-benzamino]-4-methyl-benzonitril, 2-[3-Nitro-benzamino]-p-toluylsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) in Pyridin (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, schwer in Gasolin.

2-[4-Nitro-benzamino]-4-methyl-benzonitril, 2-[4-Nitro-benzamino]-p-toluylsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) in Pyridin (B., H., *Am. Soc.* **27**, 1298). — Nadeln. F: 223° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther und Gasolin.

2-Carbäthoxyamino-4-methyl-benzamid, 2-Carbäthoxyamino-p-toluylsäure-amid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen von je 3—5 g gepulvertem 2-Amino-4-methyl-benzamid (S. 485) mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) bis zur Bildung eines Teiges (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **51**, 511). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 180° wie auch beim Lösen in heißer Kalilauge in Alkohol und 2.4-Dioxo-7-methyl-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591).

N.N'-Bis-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin $C_{19}H_{18}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C(CO \cdot CH_3){:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (S. 485) mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in Toluollösung (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 1192). — Strohgelbe oder graue Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 280° (Zers.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig; leicht löslich in Säuren und Alkalien.

5-Chlor-2-amino-4-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-2-amino-p-toluylsäure[1]) $C_8H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 503) durch Reduktion mit Eisenpulver und wenig verd. Salzsäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* **265**, 359). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 220°.

5-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-2-amino-p-toluylsäure[1]) $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 505) mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 180° (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Kohlendioxyd und 6-Nitro-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 877).

eso-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure, eso-Nitro-2-amino-p-toluylsäure[1]) $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen der eso-Nitro-2-acetamino-4-methyl-benzoesäure (S. 487) mit Kalilauge (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 27). — Hellgelbe

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Nädelchen mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol). Erweicht bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aceton. — $KC_8H_7O_4N_2 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln.

eso-Nitro-2-acetamino-4-methyl-benzoesäure, eso-Nitro-2-acetamino-p-toluylsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 2-Acetamino-4-methyl-benzoesäure (S. 485) in 6 Tle. Salpetersäure (D: 1,5) bei 15—25° (N., *J. pr.* [2] **40**, 26). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

3-Amino-4-methyl-benzoesäure, 3-Amino-p-toluylsäure[1] $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 502) mit Zinn und Salzsäure (AHRENS, *Z.* **1869**, 104) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (KLOEPPEL, *B.* **26**, 1733). Durch Reduktion von 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 505) mit Natriumamalgam (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 302). Aus dem Nitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr bei 100° (BANSE, *B.* **27**, 2163). — Nadeln. F: 164—165° (A.; F., C.). In Wasser ziemlich leicht löslich (A.). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Grüner krystallinischer Niederschlag (A.). — $AgC_8H_8O_2N$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_8H_8O_2N)_2 + 1^1/_2H_2O$. In Wasser äußerst leicht löslich (A.). — $Pb(C_8H_8O_2N)_2$. Pulveriger Niederschlag (A.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (CAHOURS, *A.* **109**, 17). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (CA.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, NH_2 rechts, CH_3 unten]

Nitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 503) (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **36**, 4359) oder von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzonitril (Bd. IX, S. 504) (BANSE, *B.* **27**, 2163) mit Zinn und rauchender Salzsäure. — Prismen (aus Alkohol) von intensiv süßem Geschmack (BA.). F: 81° (BO., BÖ.), 81—82° (BA.). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (BA.). — Gibt durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung 3-Oxy-4-methyl-benzonitril (Bd. X, S. 238) (BO., BÖ.).

6-Chlor-3-amino-4-methyl-benzoesäure, 6-Chlor-3-amino-p-toluylsäure[1] $C_8H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 503) mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (CLAUS, DAVIDSEN, *A.* **265**, 346). — Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Fast unlöslich in Äther, leichter in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei ca. 245° unter Zersetzung.

6-Brom-3-amino-4-methyl-benzoesäure, 6-Brom-3-amino-p-toluylsäure[1] $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt allmählich eine wäßrige Lösung von Ferrosulfat in eine Lösung der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 505) in überschüssigem Ammoniak ein und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade (FILETI, CROSA, *G.* **18**, 307). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186—187°. Wenig löslich in Wasser und Äther, sehr schwer in Chloroform und Petroläther. — Beim Austausch der Aminogruppe gegen Brom entsteht 2.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 500).

5-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-3-amino-p-toluylsäure[1] $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 506) durch Reduktion mit Schwefelammonium oder mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 235). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 214°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $NaC_8H_7O_4N_2 + {}^3/_4H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_8H_7O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystallwarzen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_7O_4N_2)_2$. Tiefgelbe Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

6-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-3-amino-p-toluylsäure[1] $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 506) in konzentriertem wäßrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff (C., B., *A.* **266**, 232). — Gelbrote Säulen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $Ba(C_8H_7O_4N_2)_2$. Gelbbraune Blättchen oder Prismen.

4-Aminomethyl-benzoesäure, Benzylamin-carbonsäure-(4) $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g N-[4-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (S. 489) mit 40 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (GÜNTHER, *B.* **23**, 1060). —

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Gelbe Schuppen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Aceton und Benzol (Gü.). — Gibt mit Natrium in siedendem Amylalkohol ein Gemisch der beiden stereoisomeren Hexahydrobenzylamin-carbonsäuren-(4) (S. 304 u. 305) (EINHORN, LADISCH, *A*. **310**, 194). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln oder Prismen. Rhombisch (Gü.; vgl. MUTHMANN, *Z. Kr.* **21**, 404; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 718). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag (Gü.).

Nitril, 4-Cyan-benzylamin $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B*. Durch Eindampfen der wäßr. Lösung der N-[4-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (S. 489) bis fast zur Trockne neben N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) (EHRLICH, *B*. **34**, 3368 Anm.). — Basisches Öl. — $C_8H_8N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 274°. — Pikrat. Nadeln. F: 218°. — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 250° (Zers.).

4-[Dimethylamino-methyl]-benzoesäure, N.N-Dimethyl-benzylamin-carbonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Durch gelindes Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 498) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) in $33^0/_0$iger wäßriger Lösung und Verseifen des entstandenen 4-[Dimethylamino-methyl]-benzamids durch Kochen mit verd. Barytwasser (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B*. **28**, 1142). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 235°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt mit Natriumamalgam in Dimethylamin und p-Toluylsäure (Bd. IX, S. 483). Beim Kochen eines Gemenges von 4-[Dimethylamino-methyl]-benzoesäure und 4-Chlormethyl-benzoesäure mit Natronlauge entsteht α-Dimethylamino-dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4') (S. 571). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus heißem Wasser). F: 220—224°.

Amid $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B*. s. im vorhergehenden Artikel. — Blätter. F: 144°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., M., *B*. **28**, 1142).

Nitril, Dimethyl-[4-cyan-benzyl]-amin $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B*. Durch Diazotieren von [4-Amino-benzyl]-dimethylamin (Bd. XIII, S. 175) und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupfercyanür (F., M., *B*. **28**, 1141). — Öl. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen.

4-[Diäthylamino-methyl]-benzoesäure, N.N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 498) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) (EINHORN, *B*. **29**, 1594; D. R. P. 91812; *Frdl.* **4**, 1319; E., PAPASTAVROS, *A*. **310**, 207). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 150°. — Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entstehen die beiden stereoisomeren N.N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäuren-(4) (S. **305**). Natriumamalgam bewirkt in wäßr. Lösung Spaltung in Diäthylamin und p-Toluylsäure (Bd. IX, S. 483). — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Prismen (aus Wasser) mit $2H_2O$. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 174—176°. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: 156°. — $2C_{12}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 202—203°.

Äthylester $C_{14}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 498) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in Alkohol (EINHORN, PAPASTAVROS, *A*. **310**, 205). — Stark basisches Öl. Kp: 277—280°. Wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. — $2C_{14}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 213°.

Amid $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B*. Aus 4-Chlormethyl-benzamid durch Diäthylamin in siedendem Alkohol (EI., P., *A*. **310**, 207). — Blättchen. F: 152°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

4-Anilinomethyl-benzoesäure, N-Phenyl-[benzylamin-carbonsäure-(4)] $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Xylol, schwer in Chloroform und Benzol (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B*. **28**, 1145).

Amid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 150°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Wasser und Ligroin (F., M., *B*. **28**, 1144).

Anilid $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 183°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (F., M., *B*. **28**, 1144).

Nitril, [4-Cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B*. Aus 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) und Anilin auf dem Wasserbade, neben etwas Bis-[4-cyan-benzyl]-anilin (S. 489) (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 105). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben 4-Cyan-benzaldehyd (Bd. X, S. 672) [4-Cyan-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 313). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 215° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

N-[4-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 30%iger Natronlauge (GÜNTHER, *B.* **23**, 1059). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 255°. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Salzsäure erzeugt bei 200° Benzylamin-carbonsäure-(4) (S. 487). — $AgC_{16}H_{12}O_5N$. Prismen.

N-[4-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{12}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) (EHRLICH, *B.* **34**, 3368 Anm.). — Blättchen. Schmilzt bei 192° unter Schäumen und Rückbildung von N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid.

Dibenzylamin-dicarbonsäure-(4.4') $C_{16}H_{15}O_4N = HN(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch 2-stdg. Erhitzen von Bis-[4-cyan-benzyl]-amin (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade (MOSES, *B.* **33**, 2629). — $C_{16}H_{15}O_4N + HCl$. Nadeln (aus viel Wasser). Schmilzt oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Dinitril, Bis-[4-cyan-benzyl]-amin, 4.4'-Dicyan-dibenzylamin $C_{16}H_{13}N_3 = HN(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Durch Stehenlassen von 15 g 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) mit 130 g 10%igem alkoh. Ammoniak, neben Tris-[4-cyan-benzyl]-amin (s. u.) (MOSES, *B.* **33**, 2628). — Säulen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (TIETZE, *B.* **33**, 2628; *C.* **1901** II, 762; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 226). F: 105—106° (M.).

Bis-[4-cyan-benzyl]-anilin $C_{22}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* In geringer Menge neben [4-Cyan-benzyl]-anilin (S. 488) aus 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) und Anilin auf dem Wasserbade (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 107). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182°. Unzersetzt destillierbar.

Tris-[4-cyan-benzyl]-amin, 4.4'.4''-Tricyan-tribenzylamin $C_{24}H_{18}N_4 = N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_3$. *B.* Neben Bis-[4-cyan-benzyl]-amin (s. o.) bei der Einw. von kaltem alkoholischem Ammoniak auf 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) (MOSES, *B.* **33**, 2629). — $C_{24}H_{18}N_4 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich ungefähr zwischen 270° und 280°.

N.N-Dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-benzylchlorid und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) in Alkohol (O. FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 111). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 183°. Destilliert unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

4-[Phenylnitrosamino-methyl]-benzonitril, N-Nitroso-N-[4-cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[4-cyan-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{11}ON_3 = ON\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus [4-Cyan-benzyl]-anilin (S. 488) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung unter Eiskühlung (O. F., W., *J. pr.* [2] **80**, 106). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. — Liefert in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure [4-Cyan-benzyl]-anilin zurück.

N'-Nitroso-N.N-dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin, [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-cyan-benzyl]-nitrosamin $C_{16}H_{16}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin (s. o.) in salzsäurehaltiger Essigsäure mit Natriumnitrit (O. F., W., *J. pr.* [2] **80**, 112). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. — Liefert mit verd. Schwefelsäure bei Zusatz von etwas Natriumnitrit 4-Cyan-benzaldehyd (Bd. X, S. 672).

3-Nitro-4-aminomethyl-benzoesäure, 2-Nitro-benzylamin-carbonsäure-(4) $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3 g N-[2-Nitro-4-cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 24 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig im Druckrohr auf 150—160° (BANSE, *B.* **27**, 2166). — Blättchen. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_8O_4N_2 + HCl$. Nadeln. F: 249—250° (Zers.).

3-Nitro-4-[diäthylamino-methyl]-benzoesäure, N.N-Diäthyl-2-nitro-benzylamin-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 504) mit Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in alkoh. Lösung (EINHORN, PAPASTAVROS, *A.* **310**, 209). — $C_{12}H_{16}O_4N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 225°.

3-Nitro-4-anilinomethyl-benzoesäure, N-Phenyl-2-nitro-benzylamin-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 504) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (BANSE, *B.* **27**, 2164). — Orangerote Blättchen und Prismen (aus Benzol). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 209° (Zers.).

2.3-Diamino-4-methyl-benzoesäure, 2.3-Diamino-p-toluylsäure[1] $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2.3-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und konz. Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 216). — Nädelchen (aus Wasser). F: 192° (CL., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (CL., J.). — Oxydation mit Eisenchlorid: KEHRMANN, *B.* **22**, 1984. — $Ba(C_8H_9O_2N_2)_2$ (bei 100°). Rötlichgelbe Blättchen (CL., J.).

CO_2H / $\cdot NH_2$ / $\cdot NH_2$ / CH_3

2.5-Diamino-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Diamino-p-toluylsäure[1] $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 218). — Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

CO_2H / $\cdot NH_2$ / $H_2N\cdot$ / CH_3

3.5-Diamino-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Diamino-p-toluylsäure[1] $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, *A.* **266**, 221; MARCKWALD, *A.* **274**, 357). — Nadeln mit 1 H_2O (M.). F: 212° (CL., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (CL., J.). Wird von salpetriger Säure intensiv gelb gefärbt (CL., J.). — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, konz. Schwefelsäure und Glycerin entsteht 7-Amino-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3437) (M.). — $Ba(C_8H_9O_2N_2)_2$. Blättchen (CL., J.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (M.).

CO_2H / $H_2N\cdot$ / $\cdot NH_2$ / CH_3

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate der β-Phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

Monoaminoderivate der β-Phenyl-propionsäure.

Derivate der β-[2-Amino-phenyl]-propionsäure.

β-[2-Benzamino-phenyl]-propionsäure, 2-Benzamino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 2-Benzamino-zimtsäure (S. 519) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam und schüttelt die erhaltene alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (REISSERT, *B.* **38**, 3424). — Krystalle. Beginnt bei ca. 153° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° vollständig geschmolzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich beim Erwärmen; leicht löslich in organischen Solvenzien.

β-[2-(ω-Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 2-[ω-Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Tl. 2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 519), gelöst in 50 Tln. Wasser unter Zusatz von Natronlauge, mit überschüssigem Natriumamalgam (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3229). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, Äther und Benzol.

β-[2-Äthylnitrosamino-phenyl]-propionsäure, 2-Äthylnitrosamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine saure, gut gekühlte Lösung von 2-Äthylamino-hydrozimtsäure [dargestellt durch Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Äthylamino-zimtsäure (S. 518) mit Natriumamalgam]; man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Wasser und Lösen in Benzol, versetzt das beim Verdampfen des Benzols zurückbleibende Öl mit Ligroin und krystallisiert die ausgeschiedene Säure wiederholt aus verd. Essigsäure um (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 271). — Oblonge Blättchen. F: 78°. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht in heißem Wasser. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu 2-[α-Äthyl-hydrazino]-hydrozimtsäure $H_2N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2080) reduziert.

α.β-Dibrom-β-[2-(ω-phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2-[ω-phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 519), suspendiert in Chloroform, mit 2 At.-Gew. Brom einige Stunden im Dunkeln stehen (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3229). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

[1] Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

β-[3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimtsäure $C_{12}H_{13}O_8N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6.8-Dinitro-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 3062) durch Oxydation mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure und Essigsäure (VAN DORP, *R.* **23**, 311). — Weiße Nadeln. F: 211° (Zers.). 100 g siedendes Wasser lösen 0,075—0,1 g. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure ohne Veränderung. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° 6.8-Dinitro-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3183).

Äthylester $C_{14}H_{17}O_8N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen der 3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimtsäure in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure (v. D., *R.* **23**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (korr.).

β-[3-Amino-phenyl]-propionsäure und ihre Derivate.

β-[3-Amino-phenyl]-propionsäure, 3-Amino-hydrozimtsäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 521) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* **15**, 846). — Krystalle (aus Wasser). F: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln oder Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

β-[3-(ω-Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 3-[ω-Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 521) mit Natriumamalgam (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3230). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°.

β-[4-Brom-3-amino-phenyl]-propionsäure, 4-Brom-3-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-3-nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 522) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1684). — Prismen (aus Wasser). F: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $Ba(C_9H_9O_2NBr)_2$. — $C_9H_{10}O_2NBr + HCl$. Nadeln.

α.β-Dibrom-β-[3-(ω-phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-3-[ω-phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure, suspendiert in Chloroform, und Brom (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3230). — Täfelchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 240°.

β-[2.4.6-Tribrom-3-amino-phenyl]-propionsäure, 2.4.6-Tribrom-3-amino-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2NBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-hydrozimtsäure (s. o.), gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (V. MEYER, *B.* **28**, 1268). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°.

β-[4-Amino-phenyl]-propionsäure und ihre Derivate.

β-[4-Amino-phenyl]-propionsäure, 4-Amino-hydrozimtsäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 522) mit Zinn und Salzsäure (BUCHANAN, GLASER, *Z.* **1869**, 195). Als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 606) in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden neben p-Azoxyzimtsäure (Syst. No. 2214) (MARIE, *C. r.* **140**, 1249). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Amino-zimtsäure in alkal. Lösung unter Benutzung einer Quecksilberkathode (MARIE, *C. r.* **140**, 1249). Durch Reduktion von 4-Amino-zimtsäure (S. 521) mit Natriumamalgam in möglichst neutral erhaltener Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (MIERSCH, *B.* **25**, 2111). — *Darst.* Man trägt die heiße, ammoniakalische Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-hydrozimtsäure in eine heiße, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 6 Mol.-Gew. krystallisiertem Eisenvitriol ein, kocht das Gemisch 5 Minuten, dampft die filtrierte Lösung ein und neutralisiert vorsichtig mit Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* **15**, 843). In ein Gemisch von 1 Tl. 4-Nitro-zimtsäure-äthylester und 3 Tln. Alkohol bringt man abwechselnd Zinkstaub und Salzsäure und beendet die Reduktion, ohne abzukühlen, möglichst rasch; das Gemisch bleibt noch 24 Stunden stehen; dann neutralisiert man die filtrierte Lösung durch Soda und fällt durch Natriumacetat das Zinkdoppelsalz der 4-Amino-hydrozimtsäure (STÖHR, *A.* **225**, 59). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 131° (BU., GL.), 132° (MIERSCH). — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen in 4-Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 244) überführen (BU., GL.; STÖHR). Beim Austausch der Aminogruppe gegen Chlor erhält man die 4-Chlor-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 513) (MIERSCH), gegen Brom die 4-Brom-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 515) (BU., GL.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht fast ausschließlich 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) (BARTH, *A.* **152**, 99). —

$C_9H_{11}O_2N + HCl$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (BU., GL.). — $2C_9H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) (BU., GL.).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von salzsaurer 4-Amino-hydrozimtsäure mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). — Öl. Erstarrt unter 0°. — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle.

Isoamylester $C_{14}H_{21}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Äthylester (s. o.) (S., *B.* **28**, 1921). — Öl. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln.

β-[4-Dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4-Dimethylamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 4-Dimethylamino-zimtsäure-äthylester, in 70%igem Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam (WEIL, *M.* **29**, 908). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104°.

β-[4-Acetamino-phenyl]-propionsäure, 4-Acetamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5 Minuten langes Erwärmen von 1 Tl. 4-Amino-hydrozimtsäure mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid im Wasserbade (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* **15**, 844). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

β-[4-(ω-Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 4-[ω-Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 523) mit Natriumamalgam (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

β-[3-Brom-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *Darst.* Man kocht 20 Minuten lang 3-Brom-4-acetamino-hydrozimtsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure, verdampft zur Trockne, fügt zur Lösung des Rückstandes (nicht überschüssiges) Ammoniak und krystallisiert die ausgeschiedene Säure aus Wasser um (GABRIEL, *B.* **15**, 2293). — Krystalle (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren. Läßt sich durch Entamidieren in 3-Brom-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 515) überführen.

β-[3-Brom-4-acetamino-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-acetamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Lösung von 4-Acetamino-hydrozimtsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (G., *B.* **15**, 2293). — Nadeln. F: 159,5—160,5°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Chloroform, leicht in Äther, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Essigsäure und 3-Brom-4-amino-hydrozimtsäure.

α.β-Dibrom-β-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure-methylester, α.β-Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-zimtsäure-methylester und Brom in Chloroform unter Eiskühlung (WEIL, *M.* **29**, 903). — Farblose Krystalle[1]). F: 164—168° (Zers.). Verändert sich beim Stehen an der Luft unter Gelbfärbung. Gibt beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol β-(?)-Brom-4-dimethylamino-zimtsäure-methylester (S. 523).

α.β-Dibrom-β-[4-(ω-phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-4-[ω-phenyl-ureido]-hydrozimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure mit Brom in Chloroform (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3231). — Kügelchen oder Täfelchen (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 165° sich zu zersetzen und schmilzt oberhalb 200°.

β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 524) mit wäßr. Schwefelammonium (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* **12**, 601). — Platten oder Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats (aus Wasser). F: 137° bis 139°; ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (G., Z., *B.* **12**, 601). Läßt sich durch Diazotierung des salzsauren Salzes in Alkohol mit Äthylnitrit und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol in 2-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 521) überführen (G., Z., *B.* **13**, 1681).

β-[3-Nitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-hydrozimtsäure (s. u.) mit 10 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL,

---

[1]) PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55** [1922], 1782, konnten die Verbindung nur als zähen Sirup erhalten.

STEUDEMANN, *B.* **15**, 844). — Orangerote Krystalle. F: 145°; löslich in Äther, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff; löst sich in konz. Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt (G., ST.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3.4-Diamino-hydrozimtsäure (S. 507) (G., *B.* **15**, 2291). Läßt sich durch Diazotierung, Erwärmen der Diazoverbindung mit Alkohol und Verseifung des entstandenen Äthylesters in 3-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 521) überführen (G., ST.).

β-[3-Nitro-4-acetamino-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-4-acetamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt in kleinen Anteilen 0,5 Tle. feingeriebenes Kaliumnitrat in die Lösung von 1 Tl. 4-Acetamino-hydrozimtsäure in 10 Tln. konz. Schwefelsäure ein und gießt dann das Gemisch in das 10-fache Volumen Wasser (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* **15**, 844). — Schwefelgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

β-[3.5-Dinitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure $C_9H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Alkyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäuren $Alk\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 248) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (STÖHR, *A.* **225**, 87). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, beim Kochen mit Kalilauge erfolgt aber Zerlegung in Ammoniak und 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure. Liefert kein Diazoderivat. — $NH_4C_9H_8O_6N_3$. Rotgelbe Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_9H_8O_6N_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Goldgelbe Blätter (aus heißem Wasser).

Methylester $C_{10}H_{11}O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder durch Erhitzen des Methylesters der Methyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 248) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (ST., *A.* **225**, 79, 89). — Rotgelbe Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 102°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung, oder beim Erhitzen des Äthylesters der Methyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 248) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (ST., *A.* **225**, 90). — Goldgelbe Blätter. F: 95°.

β-Amino-β-phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

β-Amino-β-phenyl-propionsäure, β-Amino-hydrozimtsäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **38**, 2316. — *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung (POSNER, *B.* **36**, 4309). Aus β-Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat $HO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot OH)_2\cdot OH$ (Syst. No. 1939) beim Kochen mit Wasser (P., *B.* **36**, 4311; **40**, 227). — *Darst.* Zur heißen Lösung von 60 g Natrium in 2 l Alkohol setzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 180 g salzsaurem Hydroxylamin, filtriert nach dem Erkalten vom Kochsalz und kocht die Flüssigkeit 5 Stunden mit 180 g Zimtsäure; die erkaltete Flüssigkeit filtriert man von eventuell ausgeschiedener β-Hydroxylamino-hydrozimtsäure ab und destilliert die Hälfte des Alkohols ab; aus der erkalteten Lösung krystallisiert β-Amino-hydrozimtsäure aus (P., *B.* **38**, 2320). — Harte krystallinische Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 231° unter Zersetzung (P., *B.* **38**, 2320). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (P., *B.* **36**, 4312; **38**, 2321). — Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Zimtsäure (P., *B.* **38**, 2321). Liefert in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit behandelt β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 249) (P., *B.* **36**, 4313; **38**, 2324). Geschmacklos (P., *B.* **38**, 2321). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaßblauer krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser; verliert bei 150° das Krystallwasser (P., *B.* **38**, 2322). — $AgC_9H_{10}O_2N$. Weißer pulveriger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P., *B.* **38**, 2322). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 217° bis 218°; sehr leicht löslich in Wasser (P., *B.* **38**, 2321). — $C_9H_{11}O_2N + 3HCl$. Nädelchen (aus konz. Salzsäure). Sintert bei 228°, ist bei 300° noch nicht völlig geschmolzen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starker Salzsäure; verliert auch bei langem Erhitzen auf 100° nicht Chlorwasserstoff (P., *B.* **38**, 2321). — $2C_9H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (P., *B.* **38**, 2321).

β-Acetamino-β-phenyl-propionsäure, β-Acetamino-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von β-Amino-hydrozimtsäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (P., *B.* **38**, 2322). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 161—162°.

β-Benzamino-β-phenyl-propionsäure, β-Benzamino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-hydrozimtsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, *B.* **36**, 4312; **38**, 2322). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 194—196° (P., *B.* **38**, 2322).

β-Ureido-β-phenyl-propionsäure, β-Ureido-hydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen einer Lösung von 8 g β-Amino-hydrozimtsäure in 200 ccm Wasser mit einer Lösung von 6 g Kaliumcyanat in wenig Wasser auf dem Wasserbade (P., *B.* **38**, 2323). — Durchsichtige Prismen (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Der Schmelzpunkt variiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Phenyldihydrouracil $OC<\begin{matrix}NH——CO\\NH \cdot CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 3591). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° entstehen Cyanursäure (Syst. No. 3889) und Zimtsäure.

β-Anilino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-β-anilino-hydrozimtsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 523) in absol. Alkohol mit überschüssigem Anilin (BASLER, *B.* **17**, 1501). — Orangegelbe Säulen (aus Essigsäure). F: 120—122°. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Benzol, in warmem Chloroform, Äther, schwer in Ligroin und in heißem Wasser. Bildet Salze mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. F: 150—156°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf β-Brom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester oder beim Esterifizieren der 4-Nitro-β-anilino-hydrozimtsäure (B., *B.* **17**, 1502). — Orangegelbe Würfel (aus Alkohol). F: 78°.

α-Amino-β-phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

α-Amino-β-phenyl-propionsäure, α-Amino-hydrozimtsäure, β-Phenyl-alanin, gewöhnlich schlechthin **Phenylalanin** genannt $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure, d-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 516) und 25%igem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 4002). Aus dl-Phenylalanin (S. 498) durch partielle Vergärung mit einem Überschuß lebender Hefe bei Gegenwart von Zucker (EHRLICH, *Bio. Z.* **8**, 443; *C.* **1908 I**, 1632). Man erwärmt 50 g Formyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit 102 g wasserfreiem Brucin (Syst. No. 4792) in 600 ccm siedendem Methylalkohol im Wasserbade, läßt die Mischung, aus der sich schon in der Hitze das Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins ausscheidet, 12 Stdn. im Eisschrank stehen, krystallisiert das Salz aus Methylalkohol um, zersetzt es mit kalter Natronlauge und kocht das so erhaltene Formyl-d-phenylalanin mit n-Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 4, 7). Man löst 1,3 g Benzoyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit 1,4 g Cinchonin (Syst. No. 3513) in 350 ccm siedendem Wasser; es krystallisiert das Cinchoninsalz des Benzoyl-d-phenylalanins (Syst. No. 3513) aus, während das Salz des Benzoyl-l-phenylalanins in Lösung bleibt; man zerlegt das auskrystallisierte Salz mit Natronlauge und erhitzt das erhaltene Benzoyl-d-phenylalanin 10 Stdn. mit 120 Tln. 10%iger Salzsäure im Wasserbade (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2384, 2385). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt (bei raschem Erhitzen) bei 283—284° (korr.) unter Gasentwicklung (E. F., M.). Löslich in 35,5 Tln. Wasser von 16° (E. F., M.); fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Methylalkohol (E. F., SCH.). $[\alpha]_D^{16}$: +35,08° (in Wasser; p = 2,03) (E. F., M.), $[\alpha]_D^{20}$: +35,0° (in Wasser; 0,1390 g Substanz in 6,8342 g Lösung) (E. F., SCH.); $[\alpha]_D^{20}$: +7,07° (in 18%iger Salzsäure; p = 3,5) (E. F., M.). Zur elektrolytischen Dissoziation vgl. die Angaben bei l-Phenylalanin, S. 497. — Gibt, in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom und Stickoxyd oder mit Natriumnitrit unter Kühlung behandelt, in der Hauptsache die rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 515) (E. F., SCH.). Verbindet sich in natronalkalischer Lösung mit Phenylisocyanat zu Anilinoformyl-d-phenylalanin (S. 495) (E. F., M.). — Schmeckt süß (E. F., SCH., *A.* **357**, 11). — Bromwasserstoffsaures Salz. Nadeln (aus Alkohol durch Äther) (E. F., SCH.).

Formyl-d-phenylalanin $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Phenylalanin und wasserfreier Ameisensäure bei 100° (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 10). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Seidenglänzende Tafeln (aus Wasser). Erweicht gegen 163° (korr.), schmilzt gegen 167° (korr.). 1 Tl. löst sich in etwa 145 Tln. Wasser von 27°; ist im allgemeinen etwas leichter löslich als die inaktive Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: —75,43° (in Alkohol; 0,2566 g Substanz in 6,1106 g Lösung).

Benzoyl-d-phenylalanin, linksdrehende α-Benzyl-hippursäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel d-Phenylalanin. — Nadeln (aus 200 Tln. heißem Wasser). F: 145—146° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —17,1° (0,756 g Substanz und 3 ccm n-Kalilauge in 11,939 g Lösung) (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2384).

Linksdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure, Anilinoformyl-d-phenylalanin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Phenylalanin und Phenylisocyanat in n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., M., *B.* **33**, 2386). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin (E. F., M.). $[\alpha]_D^{20}$: —61,3° (in alkal. Lösung; p = 8,36) (E. F., M.; vgl. E. F., *H.* **33**, 173 Anm.).

Akt. α-[ω-(α-Naphthyl)-ureido]-β-phenyl-propionsäure, α-Naphthylaminoformyl-d-phenylalanin $C_{20}H_{18}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Phenylalanin in Natronlauge durch α-Naphthylisocyanat (Bd. XII, S. 1244) (NEUBERG, ROSENBERG, *Bio. Z.* **5**, 458). — Nadeln. Erweicht bei 150° und schmilzt bei 155°.

b) ***Linksdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure, l-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Vorkommen. Geringe Mengen l-Phenylalanin finden sich in Keimpflanzen der Leguminosen, insbesondere wenn diese im Dunkeln entwickelt (etioliert) waren. So findet sich l-Phenylalanin in etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus (SCHULZE, BARBIERI, *B.* **14**, 1786; *J. pr.* [2] **27**, 341; SCHU., NÄGELI, *H.* **11**, 201; SCHU., *H.* **30**, 285, 287; SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 307), in bei schwachem Tageslicht entwickelten und in etiolierten Keimlingen von Lupinus albus (SCHU., *H.* **20**, 315; **22**, 422; **30**, 274, 276; WASSILJEW, *L. V. St.* **55**, 53; SCHU., WI., *H.* **35**, 214, 307; **45**, 55; SCHU., CASTORO, *H.* **38**, 230), in etiolierten Keimlingen von Vicia sativa (SCHU., *H.* **17**, 209; **30**, 262; SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 216; **45**, 49) und von Phaseolus vulgaris (MENOZZI, *R. A. L.* [4] **4**, 153; *C.* **1888**, 378). Über wahrscheinliches Vorkommen geringer Mengen von l-Phenylalanin in etiolierten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius L. vgl. SCHU., *H.* **22**, 431, von Pisum sativum vgl. SCHU., *H.* **30**, 269, von Soja hispida vgl. SCHU., *H.* **12**, 408, von Cucurbita Pepo vgl. SCHU., *H.* **20**, 310. Phenylalanin wurde auch in unreifen Samen von Lupinus luteus, Lupinus albus, Lupinus angustifolius und Robinia Pseudacacia nachgewiesen (WAS., *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **26**a, 455). l-Phenylalanin findet sich wahrscheinlich im Harn von Hunden bei Phosphorvergiftung (ABDERHALDEN, BARKER, *H.* **42**, 526).

Bildung durch Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte. l-Phenylalanin entsteht bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Proteine durch Säuren. Es wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Legumelin aus Erbsensamen (Syst. No. 4811) (O., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Legumin (Syst. No. 4812) aus Erbsensamen (O., CL., *C.* **1907** II, 615; *Fr.* **48**, 698), aus Wickensamen (O., H., *C.* **1908** II, 1368), Vignin aus Vigna sinensis (Syst. No. 4812) (O., H., *C.* **1908** II, 1188), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628), Phaseolin aus Gartenbohnen (Phaseolus vulgaris) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* **47**, 355; O., CL., *C.* **1908** I, 1188; *Fr.* **48**, 108), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* **16**, 1714; *H.* **9**, 101; WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67; ABDERHALDEN, HERRICK, *H.* **45**, 485), Vicilin aus Erbsensamen (Syst. No. 4812) (O., H., *C.* **1908** II, 1937), Amandin aus Prunus Amygdalus var. dulcis (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* **1908** I, 1188), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, *H.* **49**, 16; O., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49**, 152; vgl. SCHU., BA., *B.* **16**, 1712; *H.* **9**, 72), Edestin aus Hanfsamen (ABD., *H.* **37**, 504), aus Baumwollsamen (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 273), aus Sonnenblumensamen (ABD., REINBOLD, *H.* **44**, 290), Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 514; O., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 277; O., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Roggenprolamin (Roggengliadin) (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* **1908** I, 1189), Hordein aus Gerstenmehl (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596; KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 118), Zein aus Maismehl (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* **37**, 512; O., CL., *C.* **1908** I, 1189), dem Protein aus dem Samen von Picea excelsa (ABD., TERUUCHI, *H.* **45**, 478). l-Phenylalanin entsteht aus den Eiweißstoffen des Samens von Croton Tiglium durch Einw. eines darin enthaltenen proteolytischen Enzyms (SCURTI, PARROZZANI, *G.* **37** I, 504).

l-Phenylalanin entsteht ferner bei der Säurehydrolyse vieler tierischer Proteine, so von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (E. FISCHER, *H.* **33**, 412; ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 30; LEVENE, BEATTY, *C.* **1907** II, 614; SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* **30**, 139; O., JONES, LEAVENWORTH, *C.* **1909** II, 39), Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* **37**, 498), Lactalbumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 414), BENCE-

JONESschem Eiweißstoff (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **46**, 135), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 371, 374), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 408), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* **44**, 43; LAMPEL, SKRAUP, *M.* **30**, 365, 373), Thyreoglobulin aus der Schilddrüse von Ochsen (Syst. No. 4828) (NÜRENBERG, *Bio. Z.* **16**, 102, 110), Protalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, *C.* **1906** I, 766), Protalbinsäure (SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* **30**, 139) und Lysalbinsäure aus Ovalbumin (Syst. No. 4830) (SKR., HU., *M.* **30**, 141), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4830) (LAMPEL, SKRAUP, *M.* **30**, 373, 374), Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* **13**, 473), von Witte-Pepton (Syst. No. 4831) (LEV., v. SL., *Bio. Z.* **13**, 457), Pepton aus Ovalbumin (Syst. No. 4831) (SKR., HU., *M.* **30**, 142), Pepton aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4831) (LA., SKR. *M.* **30**, 374), Thymushiston (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, *H.* **41**, 282), Glutin (Gelatine) (Syst. No. 4836) (SCHULZE, *H.* **9**, 121; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 79; SKR., v. BICHLER, *M.* **30**, 478; HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **149**, 42), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 298), Keratin aus Rinderhorn (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 477), aus Hammelhorn (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 351), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* **52**, 467), der Substanz der Eihaut von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGL, *H.* **56**, 9), von Fibroin aus verschiedenen Seidenarten (Syst. No. 4837) (E. FI., SKITA, *H.* **33**, 188; ABD., RILLIET, *H.* **58**, 340; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 237; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 258; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 260; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 130; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132; SUZUKI, YOSHIMURA, INOUYE, *C.* **1909** II, 631), Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (ABD., WORMS, *H.* **62**, 143), krystallisiertem Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) aus Pferdeblut (E. FISCHER, ABD., *H.* **36**, 275; ABD., *H.* **37**, 493) und aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 402), Nucleoproteid aus Leber (Syst. No. 4842) (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 538), aus Milz (LEVENE, MANDL, *Bio. Z.* **5**, 37), Casein aus Kuhmilch (Syst. No. 4845) (E. FI., *H.* **33**, 171; ABD., *H.* **44**, 23), aus Ziegenmilch (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 460), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (ABD., HUNTER, *H.* **48**, 505; HUGOUNENQ, *C. r.* **142**, 174; *A. ch.* [8] **8**, 133; LEVENE, ALSBERG, *C.* **1906** II, 1343; OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1766), Paramucin (Syst. No. 4847) (PREGL, *H.* **58**, 232), Ovomucoid (Syst. No. 4847) (ABD., *H.* **44**, 44), Clupeovin aus Heringsrogen (Clupea Harengus) (HU., *C. r.* **143**, 693). l-Phenylalanin wurde ferner erhalten: Bei der sauren Hydrolyse von Muskeln der Jakobsmuschel (Pectens irradians) (OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1771), von Seidenspinnerraupen (ABD., DEAN, *H.* **59**, 173) und Seidenspinnerschmetterlingen (ABD., WEICHARDT, *H.* **59**, 175), des Heilbutts (Hippoglossus vulgaris) (O., HEYL, *C.* **1909** I, 92), von Hühnerfleisch (O., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), der koagulierbaren Eiweißstoffe des Colostrums (WINTERSTEIN, STRICKLER, *H.* **47**, 67), von Muskeln ägyptischer Mumien (ABD., BRAHM, *H.* **61**, 419). Tabellarische Übersicht über die Ausbeute an l-Phenylalanin bei der Säurehydrolyse verschiedener Eiweißstoffe s. in ABDERHALDENs Biochemischem Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 669. Phenylalanin entsteht bei mehrwöchiger Verdauung von Fibrin mit Papayotin (EMMERLING, *B.* **35**, 697). Bei protrahierter Verdauung von Ovalbumin mit Pepsin in Gegenwart von Schwefelsäure (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **2**, 233; vgl. SALASKIN, KOWALEVSKY, *H.* **38**, 571). Bei protrahierter Verdauung von Hämoglobin aus Pferdeblut mit Hundemagensaft in Gegenwart von Salzsäure (SAL., KOW., *H.* **38**, 580). Durch Verdauung von Casein (und anderen Proteinen) mit Pankreatin und Hydrolyse des entstandenen Polypeptids mit Salzsäure (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* **39**, 82, 92). Bei der nacheinanderfolgenden Verdauung von Casein durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin (E. FI., ABD., *H.* **40**, 218). Bei der Reifung des Emmentaler Käses (WINTERSTEIN, *H.* **41**, 501; WI., BISSEGGER, *H.* **47**, 30). Bei der Selbstverdauung der Pankreas und der Leber (LEVENE, *H.* **41**, 397, 400; KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **44**, 384).

Bildung durch Zerlegung von dl-Phenylalanin. Man behandelt Formyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit Brucin in Methylalkohol, trennt die entstandenen Brucinsalze durch Krystallisation (das Salz des Formyl-d-phenylalanins ist schwerer löslich), zerlegt das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins mit Natronlauge und spaltet das so erhaltene Formyl-l-phenylalanin mit Salzsäure (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 4). *Darst.* Man löst 50 g Formyl-dl-phenylalanin und 102 g wasserfreies Brucin in 600 ccm siedendem Methylalkohol und filtriert nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank (unter Ausschluß von Feuchtigkeit) von ausgeschiedenem Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins ab. Aus der Mutterlauge krystallisiert bei 8-tägigem Stehen im Eisschrank das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins aus; eine weitere Menge des Salzes erhält man durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum, Lösen des Rückstandes in der 8-fachen Menge Wasser bei 60° und 8—10-tägiges Stehenlassen der Flüssigkeit im Eisschrank. Man reinigt das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins durch Umkrystallisieren aus 8 Tln. Wasser unter Impfung mit einigen Kryställchen des Brucinsalzes. Man löst 60 g Brucinsalz in 500 ccm Wasser von 60°, kühlt auf 5° ab, versetzt sofort mit 104 ccm n-Natronlauge, saugt das ausgeschiedene Brucin ab und fällt das in Lösung befindliche Formyl-l-phenylalanin mit 20 ccm 5 n-Salzsäure. Man kocht 10 g der Formylverbindung 1 Stde. mit 150 g n-Bromwasserstoff-

säure, dampft bei 10—15 mm zur Trockne, löst das rohe Hydrobromid des l-Phenylalanins in der 30-fachen Menge absol. Alkohol, fällt das freie l-Phenylalanin durch Zutröpfeln von etwas überschüssigem konz. Ammoniak, wäscht es mit warmem Alkohol und krystallisiert aus 30 Tln. heißem Wasser um (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, **4**, 7).

Isolierung aus Keimpflanzen. Vgl darüber: SCHULZE, BARBIERI, *B.* **14**, 1786; *J. pr.* [2] **27**, 341; SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **35**, 211; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 516.

Isolierung aus Eiweißspaltungsgemischen. Vgl. darüber E. FISCHER, *H.* **33**, 152; E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* **36**, 273; OSBORNE, JONES, *C.* **1910** II, 839; vgl. ferner ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Abeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 472.

Physikalisches Verhalten. l-Phenylalanin krystallisiert aus konzentrierten warmen wäßrigen Lösungen in Blättchen, aus verdünnten wäßrigen Lösungen in wasserhaltigen Nadeln (SCHULZE, BARBIERI, *B.* **14**, 1786; *J. pr.* [2] **27**, 343; SCHU., *H.* **9**, 84; SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 218 Anm. 1). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, wenig in Alkohol (SCHU., BA., *B.* **14**, 1786; *J. pr.* [2] **27**, 343) und Methylalkohol (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 11). 1 Tl. l-Phenylalanin löst sich in 32,4 Tln. Wasser von 25° (E. FI., SCHOE., *A.* **357**, 11). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 278° (Zers.), 283° (korr.) (Zers.) (E. FI., SCHOE., *A.* **357**, 11); zersetzt sich bei 275—280° (SCHU., *H.* **9**, 84). Sublimiert bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum großen Teile unzersetzt (SCHU., BA., *J. pr.* [2] **27**, 343). $[\alpha]_D^{15}$: —35,3° (in Wasser; 2 g in 100 ccm Lösung) (SCHU., *H.* **9**, 85); $[\alpha]_D^{20}$: —35,14° (in Wasser; 0,1357 g Substanz in 7,0397 g Lösung) (E. FI., SCHOE., *A.* **357**, 9). Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: $2,5\times10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Hydrolysegrad des Natriumsalzes), der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $1,3\times10^{-12}$ (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (KANITZ, *C.* **1907** II, 697). Wird in wäßr. Lösung durch Mercurinitrat gefällt; Anwesenheit von viel Leucin verhindert die Fällung (SCHU., *H.* **9**, 77; SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 212). Wird in 5%iger wäßriger angesäuerter Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt (SCHU., WI., *H.* **33**, 574); zur Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure vgl. auch SCHU., WI., *H.* **35**, 213; LEVENE, BEATTY, *H.* **47**, 150.

Chemisches und biochemisches Verhalten. l-Phenylalanin wird durch 48-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd und 20 Tln. Wasser auf 155—160° vollständig racemisiert (E. FISCHER, *H.* **33**, 173; vgl. SCHU., *H.* **9**, 119; SCHU., BOSSHARD, *H.* **10**, 137). Bei der trocknen Destillation des l-Phenylalanins entstehen Wasser, CO_2, β-Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1096) und 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH<\begin{smallmatrix}NH-CO\\CO-NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3595) (SCHU., BA., *B.* **14**, 1788; *J. pr.* [2] **27**, 345; *B.* **16**, 1712; SCHU., *H.* **9**, 84). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf (E. FISCHER, *H.* **33**, 174); bei durchgreifender Oxydation wird Benzoesäure gebildet (SCHU., BA., *B.* **14**, 1788; *J. pr.* [2] **27**, 345). l-Phenylalanin schmeckt leicht bitter (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 11). Fault langsam in Berührung mit Kloakenschlamm, dabei Phenylessigsäure (Bd. IX, S. 431) liefernd (BAUMANN, *H.* **7**, 284; vgl. NENCKI, *M.* **10**, 521). Bei der Einw. von Hefe in gärender Zuckerlösung entsteht β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (EHRLICH, *B.* **40**, 1047). l-Phenylalanin geht im Organismus des Alkaptonurikers größtenteils in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (FALTA, LANGSTEIN, *H.* **37**, 515; vgl. dazu NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 89; BLUM, *A. Pth.* **59**, 284; NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). Über das Verhalten von l-Phenylalanin im Tierkörper vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 674, 690, 691.

Salze. $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$. Blaßblaue Schuppen. Unlöslich in Wasser (SCHULZE, BARBIERI, *B.* **14**, 1787; *J. pr.* [2] **27**, 344; SCHU., *H.* **9**, 84). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Prismen. Löslich in Alkohol (SCHU., BA., *B.* **14**, 1787; *J. pr.* [2] **27**, 344). — Phosphorwolframat. Krystallblättchen (aus heißem Wasser). In 100 Tln. Wasser von 15—16° lösen sich 0,73 Tle.; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und überschüssiger Phosphorwolframsäure (SCHU., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 213).

[l-Phenylalanin]-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Phenylalanin und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 14). Man kocht Formyl-l-phenylalanin mit n-Salzsäure, dampft die Lösung unter etwa 15 mm Druck ein und verestert den Rückstand mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., LUNIAK, *B.* **42**, 4753). — Gleicht dem dl-Phenylalanin-äthylester (S. 499) (E. F., SCH.). Das Hydrobromid wird in bromwasserstoffsaurer Lösung durch Brom und Stickoxyd unter Kühlung in den Äthylester der rechtsdrehenden α-Brom-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 516) übergeführt (E. F., SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —7,6° (in Wasser; 0,3034 g Substanz in 9,6752 g Lösung) (E. F., SCH.). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., SCH.).

[l-Phenylalanyl]-glycin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. (Vielleicht optisch nicht ganz einheitlich.) *B.* Aus rechtsdrehendem (vielleicht optisch nicht ganz einheitlichem) [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycin (Bd. IX, S. 516) und wäßrigem 25%igem Ammoniak neben Cinnamoylglycin (Bd. IX, S. 588) (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 18). — Nadeln (aus Methylalkohol + Essigester). Sintert bei schnellem Erhitzen gegen 219°, schmilzt nicht ganz konstant gegen 224° (korr) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +54,20° (in Wasser; 0,1892 g Substanz in 7,8402 g Lösung). — Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff und Behandlung des entstandenen Esters mit alkoh. Ammoniak in 3.6-Dioxo-2-benzyl-piperazin (Syst. No. 3591) überführen. — Schmeckt anfangs fade und nachher schwach bitter.

Formyl-l-phenylalanin $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel l-Phenylalanin, S. 496. — Tafeln (aus Wasser). Erweicht gegen 163° (korr.), schmilzt gegen 167° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +75,2° (in Alkohol; 0,254 g Substanz in 6,0896 g Lösung) (E. F., SCH., *A.* **357**, 6).

Chloracetyl-l-phenylalanin $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Phenylalanin in natronalkalischer Lösung und einer äther. Lösung von Chloracetylchlorid unter Kühlung (E. F., SCH., *A.* **357**, 20). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht gegen 123° (korr.), schmilzt gegen 126° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, weniger löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +51,80° (in Wasser; 0,1485 g Substanz in 4,0872 g Lösung).

Glycyl-l-phenylalanin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-l-phenylalanin und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° (E. F., SCH., *A.* **357**, 21). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 267° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in etwa 15—20 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Essigester, Chloroform, Benzol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +42,0° (0,135 g Substanz in 7,0758 g Lösung). — Läßt sich durch Einw. von Methylalkohol und Chlorwasserstoff und Behandlung des entstandenen Esters mit alkoh. Ammoniak in 3.6-Dioxo-2-benzyl-piperazin (Syst. No. 3591) überführen. — Schmeckt bitter.

c) ***Inaktive α-Amino-β-phenyl-propionsäure, dl-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

B. Aus inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure (Bd IX, S 516) und wäßr. 25%igem Ammoniak bei 3—4-tägigem Stehen oder 3-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **37**, 3064). Durch Erhitzen von inakt. β-Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung und Behandeln des entstandenen Phenylalanin-nitrils (S. 500) mit Salzsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 188, 194). Durch Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) mit konz. Ammoniak am Rückflußkühler entsteht das Amid des Phenacetyl-phenylalanins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 502), das mit verd. Salzsäure oder Natronlauge zu Phenacetyl-phenylalanin (S. 502) hydrolisiert wird; letzteres liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° Phenylalanin (ERLENMEYER jun., *B.* **30**, 2977; **31**, 2238; E. jun., KUNLIN, *A.* **307**, 154, 158; vgl. PLÖCHL, *B.* **16**, 2822). Durch Reduktion von α-Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge 2%igen Natriumamalgams (E. jun., *A.* **275**, 15; E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2383) und 8-stdg. Kochen des entstandenen Benzoyl-phenylalanins (S. 501) mit 125 Tln. 10%iger Salzsäure (E. F., M.; vgl. E. jun., *A.* **275**, 17). Durch Erhitzen von α-Benzamino-zimtsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf 100° entsteht das Amid des Phenacetyl-phenylalanins, das durch Hydrolyse in Phenacetyl-phenylalanin und schließlich in Phenylalanin übergeführt werden kann (E. jun., *B.* **30**, 2976, 2978; E. jun., KU., *A.* **307**, 152, 154, 158; vgl. PLÖCHL, *B.* **17**, 1616, 1619, 1620, 1623). Phenacetyl-phenylalanin entsteht auch bei der Reduktion von α-Phenacetamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) in Sodalösung mit Natriumamalgam im Kohlendioxydstrom bei 50—60° (E. jun., *B.* **31**, 2239; E. jun., KU., *A.* **307**, 169). Phenylalanin entsteht bei der Reduktion von Phenylbrenztraubensäure-oxim (Bd. X, S. 684) mit Zinn und Salzsäure (E. jun., *A.* **271**, 169), in konz. wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 158 Anm.), mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther (KNOOP, HOESSLI, *B.* **39**, 1479). Beim Kochen von α-[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure (S. 562) mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 33). dl-Phenylalanin entsteht durch Racemisierung von l-Phenylalanin bei 48-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd und 20 Tln. Wasser auf 155—160° (E. FISCHER, *H.* **33**, 173; vgl. SCHULZE, *H.* **9**, 119; SCHU., BOSSHARD, *H.* **10**, 137).

Blättchen (aus wäßr. Alkohol), sternförmig verwachsene Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 263—265° unter stürmischer Gasentwicklung zu einem rotbraunen Öle (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 197). F: 271—273° (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 33). Sublimiert unter teilweiser Zer-

setzung (E. sen., L.). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 241. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (E. sen., L.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1114,1 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). Zur elektrolytischen Dissoziation vgl. die Angaben bei l-Phenylalanin, S. 497.

Liefert bei trockner Destillation β-Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1096) und 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH<{NH\cdot CO \atop CO\cdot NH}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3595) (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 202). Bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 277). Zersetzung durch Ozon: HARRIES, LANGHELD, *H.* **51**, 378. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit in Wasser unter Kühlung entsteht eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-phenylalanin, welche beim Erwärmen ein Ammoniakderivat des Phenylacetaldehyds (Bd. VII, S. 292) liefert (LANG., *B.* **42**, 392, 2369; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure führt zu β-[4-Nitro-phenyl]-alanin (S. 506) (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 213). Bei der Sulfurierung entsteht β-[4-Sulfo-phenyl]-alanin (Syst. No. 1928) (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 209). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 196). Reagiert mit Benzaldehyd in alkal. Lösung unter Bildung von N-Benzal-isodiphenyloxäthylamin (Bd. XIII, S. 711) und Phenylbrenztraubensäure (E. jun., *A.* **337**, 216). Bindung von Kohlendioxyd durch Phenylalanin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431.

dl-Phenylalanin schmeckt süß (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 196). Ist für Penicillium glaucum ein guter, für andere Schimmelpilzarten dagegen ein sehr geringwertiger Nährstoff (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). Wird im Organismus des Hundes total verbrannt (SCHOTTEN, *H.* **8**, 65; KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 158). Zum Auftreten von inakt. α-Ureido-β-phenyl-propionsäure (S. 502) im Harn von Katzen nach intravenöser Injektion von dl-Phenylalanin vgl. DAKIN, *C.* **1909** II, 640; LIPPICH, *B.* **41**, 2974; *H.* **90** [1914], 130; ROHDE, *C.* **1919** II, 652. dl-Phenylalanin geht im Organismus des Alkaptonurikers zu 50% in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (FALTA, LANGSTEIN, *H.* **37**, 516). Bewirkt vermehrte Ausscheidung von l-β-Oxy-buttersäure beim Diabetiker (BAER, BLUM, *A. Pth.* **56**, 97). Bewirkt in künstlich durchbluteter Leber eine beträchtliche Steigerung der Acetonbildung (EMBDEN, SALOMON, SCHMIDT, *B. Ph. P.* **8**, 148; EMBDEN, ENGEL, *B. Ph. P.* **11**, 325). Über das Schicksal von dl-Phenylalanin im Tierkörper vgl. ferner: STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 24.

$Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen. Verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (E. sen., LIPP, *A.* **219**, 201). — $AgC_9H_{10}O_2N$. Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (E. sen., L.). — $2C_9H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Entsteht durch Trocknen des Hydrochlorids $C_9H_{11}O_2N + HCl$ (s. u.) bei 100° (E. jun., KUNLIN, *A.* **307**, 159). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, etwas schwerer in absol. Alkohol; schwer löslich in kalter Salzsäure (D: 1,10), fast unlöslich in rauchender Salzsäure (E. sen., L.). — $2C_9H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol (E. sen., L.). — $C_9H_{11}O_2N + HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Salpetersäure (D: 1,2) (E. sen., L.). — Pikrat $2C_9H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 173°; 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemperatur 2,55 Tle., 100 Tle. Alkohol lösen 1,3 Tle. Salz (MAYEDA, *H.* **51**, 262). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, aber unter teilweiser Zersetzung, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther; verliert bei 100° beinahe 2 Mol. HCl (E. sen., L.).

dl-Phenylalanin-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem dl-Phenylalanin mit methylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1267). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{12}: 141°; D_4^{22}: 1,096; n_D^{20}: 1,5203 (C., M.). — Das salzsaure Salz gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in ganz schwach salzsaurer Lösung α-Amino-β-phenyl-propionaldehyd, der in Form seines Diäthylacetals (S. 63) isoliert wurde (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* **365**, 10). Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht α-Diazo-β-phenyl-propionsäure-methylester (Syst. No. 3646) (C., M.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 158° (Zers.) (C., M.).

dl-Phenylalanin-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von salzsaurem dl-Phenylalanin mit 3%iger alkoh. Salzsäure am Rückflußkühler (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1266). Beim Lösen von salzsaurem dl-Phenylalanylchlorid in Alkohol (E. FISCHER, *B.* **38**, 2919). — Dickflüssiges Öl. Kp_{10}: 143°; D^{15}: 1,065; schwer löslich in Wasser (E. F., *B.* **34**, 450). — Gibt mit flüssigem Ammoniak Phenylalaninamid (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4439). Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung in α-Diazo-β-phenyl-propionsäure-äthylester (Syst.

No. 3646) über (C., M.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. F: 127°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther (C., M.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HNO_2$. *B.* Aus salzsaurem dl-Phenylalanin-äthylester beim Verreiben mit Natriumnitrit und wenig Wasser (C., M.). Weiße Krystallmasse (aus Äther + Chloroform). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. Sehr leicht zersetzlich. Geht bei Handwärme in α-Diazo-β-phenyl-propionsäure-äthylester über. — Pikrat. Prismen. F: 156,5° (korr.) (E. F., *B.* **34**, 450).

dl-Phenylalanylchlorid $C_9H_{10}ONCl = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid + Phosphorpentachlorid auf dl-Phenylalanin (E. Fischer, *B.* **38**, 2918). — $C_9H_{10}ONCl + HCl$. Farbloses Pulver. Löst sich in Alkohol unter Bildung von Phenylalanin-äthylester.

dl-Phenylalanin-amid $C_9H_{12}ON_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Phenylalanin-äthylester mit flüssigem Ammoniak bei mehrtägigem Stehen (Koenigs, Mylo, *B.* **41**, 4439). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 138—140° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Chloroform, ziemlich in kaltem Wasser. Reagiert stark alkalisch. Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung.

dl-Phenylalanyl-glycin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycin (Bd. IX, S. 516) und wäßr. Ammoniak neben Cinnamoylglycin (Bd. IX, S. 588) (E. Fischer, Blank, *A.* **354**, 3). Durch Eintragen von gepulvertem salzsaurem dl-Phenylalanylchlorid in eine eisgekühlte Mischung von trocknem Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) und trocknem Chloroform und Verseifung des entstandenen Phenylalanyl-glycinäthylesters mit n-Natronlauge (E. F., *B.* **38**, 2919). — Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei 255° braun und schmilzt bei 273° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit (E. F.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen etwa 7 Tle.; schwer löslich in den übrigen Solvenzien (E. F., B.). Schmeckt unangenehm fade (E. F., B.). Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (Abderhalden, Bloch, Rona, *H.* **52**, 439). — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle (aus konz. wäßr. Lösung) (E. F., B.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Phenylalanyl-glycin und absol. Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (E. Fischer, Blank, *A.* **354**, 4). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Schwer krystallisierbares Öl (E. F., *B.* **38**, 2920). Liefert mit alkoh. Ammoniak 3.6-Dioxo-2-benzyl-piperazin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH<{CO-NH \atop NH-CO}>CH_2$ (Syst. No. 3591) (E. F., B.).

dl-Phenylalanyl-glycyl-glycin $C_{13}H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-glycyl-glycin (Bd. IX, S. 516) und 25%igem Ammoniak neben Cinnamoyl-glycyl-glycin (Bd. IX, S. 588) (E. Fischer, *B.* **37**, 3066). — Schiefe vierseitige Tafeln (aus heißem Wasser). F: gegen 235° (korr.) (Zers.). Löst sich in etwa 12 Tln. heißem Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in den anderen Solvenzien. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer und löst Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe.

Inakt. Phenylalanyl-alanin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-alanin (Bd. IX, S. 516) und wäßr. 23%igem Ammoniak bei 36° (E. Fischer, Blank, *A.* **354**, 6). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sintert bei 230° und schmilzt bei 241° (korr.) unter Zersetzung; 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 5,5 Tle. (E. F., B.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (Abderhalden, Bloch, Rona, *H.* **52**, 439). — Kupfersalz. Nadeln. Löslich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe.

Inakt. Phenylalanyl-leucin A $C_{15}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin A (Bd. IX, S. 517) mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100° (E. F., B., *A.* **354**, 9). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 186° und schmilzt bei 196° (korr.). Löslichkeit ähnlich der des diastereoisomeren inakt. Phenylalanyl-leucins B (s. u.).

Inakt. Phenylalanyl-leucin B $C_{15}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-leucin B (Bd. IX, S. 517) mit wäßr. Ammoniak bei 100° unter Druck (E. F., B., *A.* **354**, 9). — Prismen (aus Wasser). Beginnt gegen 210° zu sintern und schmilzt bei etwa 224,5° (korr.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 0,7 Tle.; etwas löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Kupfersalz. Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe.

dl-Phenylalanin-nitril $C_9H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Man erwärmt 20 g inakt. β-Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 28 g 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung ½—1 Stunde im Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und behandelt

den Rückstand mit 10%iger Salzsäure; hierbei bleibt α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure-nitril] (S. 503) ungelöst; aus der Lösung krystallisiert (über Schwefelsäure und Ätzkali) salzsaures Phenylalanin-nitril (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 188). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht zersetzlich.

Formyl-dl-phenylalanin $C_{10}H_{11}O_3N$ = $OHC \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Phenylalanin und käuflicher wasserfreier Ameisensäure im Wasserbade (E. FISCHER, SCHOELLER, *A.* **357**, 2). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 165,5° (korr.), schmilzt bei 168,8—169,8° (korr.). Löslich in etwa 240 Tln. Wasser von 27°; leicht löslich in wäßr. Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in heißem Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Läßt sich mit Hilfe von Brucin in seine optisch-aktiven Komponenten zerlegen.

Chloracetyl-dl-phenylalanin $C_{11}H_{12}O_3NCl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln der alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. dl-Phenylalanin mit der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid bei 0° (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3313). — Schiefe vierseitige Tafeln (aus heißem Wasser). F: 130—131° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Glycyl-phenylalanin (S. 503).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-phenylalanin $C_{12}H_{14}O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und dl-α-Brom-propionylchlorid (Bd. II, S. 256) in alkal. Lösung bei 0° (L., S., *B.* **37**, 3312). — Nadeln (aus Benzol). F: 132° bis 133° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Alanyl-phenylalanin (S. 504).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-phenylalanin $C_{15}H_{20}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Gemisch der beiden diastereoisomeren inaktiven Formen). *B.* Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid (Bd. II, S. 331) in alkal. Lösung bei 0° (L., S., *B.* **37**, 3306). — Krystalle (aus Toluol). F: 119—123° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Sehr wenig löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° Leucyl-phenylalanin A (S. 504) neben Leucyl-phenylalanin B (S. 504).

Benzoyl-dl-phenylalanin, inakt. α-Benzyl-hippursäure $C_{16}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von in Wasser verteilter α-Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) mit der berechneten Menge 2%igem Natriumamalgam; unveränderte Benzaminozimtsäure zersetzt man durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (ERLENMEYER jun., *A.* **275**, 15; E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2383). — Blättchen. F: 182—183° (E. jun.), 187—188° (korr.) (E. F., MOU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1895,9 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N$
$OC — O$ $\rangle C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4283) (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2523). Wird durch

8-stdg. Kochen mit 125 Tln. 10%iger Salzsäure in Phenylalanin und Benzoesäure zerlegt (E. F., MOU.).

Methylester $C_{17}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid (s. u.) und Methylalkohol (MAX, *A.* **369**, 281). — Krystalle (aus 25 bis 30 Tln. heißem Ligroin). F: 86,5—87,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Äthylester $C_{18}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid und Äthylalkohol (MAX, *A.* **369**, 281). Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazalon-(5) (Syst. No. 4283) und Äthylalkohol (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2523). — Nadeln (aus 30 Tln. heißem Ligroin). F: 95—95,5° (korr.) (MAX), 90° (MO., ST.).

Chlorid $C_{16}H_{14}O_2NCl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Man schüttelt Benzoyl-dl-phenylalanin mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur (MAX, *A.* **369**, 281). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Benzol). F: gegen 123—125° (Zers.). Löslich in Chloroform und Äther.

Amid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid und mit trocknem Ammoniak gesättigtem absolutem Äther (MAX, *A.* **369**, 282). Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) (Syst. No. 4283) und Ammoniak (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2523). — Nadeln (aus 20 Tln. heißem Chloroform). F: 198° (korr.)

(MAX), 196° (Mo., St.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (MAX).

Anilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) und Anilin (M., St., *B.* **42**, 2523). — F: 233°.

Benzoyl-dl-phenylalanyl-glycin $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) und Glykokoll in wäßrig-acetonischer alkalischer Lösung (M., St., *B.* **42**, 2523). — F: 230—240° (Zers.).

Phenacetyl-dl-phenylalanin $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der α-Phenacetamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683), gelöst in Soda, mit dem Fünffachen der berechneten Menge Natriumamalgam, während ein langsamer Kohlendioxydstrom die auf 50—60° erwärmte Lösung passiert (ERLENMEYER jun., *B.* **31**, 2239; E. jun., KUNLIN, *A.* **307**, 169). Durch Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) mit konz. Ammoniak am Rückflußkühler und Verseifung des entstandenen Amids des Phenacetyl-dl-phenylalanins (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder verd. Salzsäure (E. jun., *B.* **30**, 2977; **31**, 2238; E. jun., K., *A.* **307**, 154; vgl. PLÖCHL, *B.* **16**, 2822; E. jun., *B.* **36**, 2526). Das Amid entsteht auch durch Erhitzen von α-Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (E. jun., *B.* **30**, 2976, 2977; E. jun., K., *A.* **307**, 152; vgl. PLÖCHL, *B.* **17**, 1616). — Krystalle (aus absol. Alkohol + Benzol). F: 126° (E. jun., *B.* **31**, 2238; E. jun., K.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser und in Benzol (E. jun., K.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Phenylalanin und Phenylessigsäure gespalten (E. jun., *B.* **30**, 2978; E. jun., K.). — $NaC_{17}H_{16}O_3N$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser (E. jun., K.). — $AgC_{17}H_{16}O_3N$. Niederschlag. In Wasser schwer löslich (E. jun., K.).

Äthylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenacetyl-dl-phenylalanin mit absol. Alkohol und Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *A.* **307**, 157). — Angenehm riechendes Öl.

Amid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Stehen von Phenacetyl-dl-phenylalanin-äthylester mit konz. Ammoniak (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *A.* **307**, 157). Weitere Bildungen s. im Artikel Phenacetyl-dl-phenylalanin. — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 186°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (E. jun., K.). — Wird durch verd. Natronlauge bei 100° oder durch Erhitzen mit verd. Salzsäure zu Phenacetyl-phenylalanin verseift (E. jun., *B.* **30**, 2977; E. jun., K.).

Inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-phenylalanin $C_{18}H_{18}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktivem α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid (Bd. IX, S. 516) und dl-Phenylalanin in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **37**, 3068). — Achtseitige Tafeln. F: 174—175° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther und siedendem Chloroform oder Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak Cinnamoyl-phenylalanin (s. u.) und Phenylalanyl-phenylalanin (S. 505).

Cinnamoyl-dl-phenylalanin $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben Phenylalanyl-phenylalanin (S. 505) bei Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-phenylalanin (s. o.) bei 25° (E. F., *B.* **37**, 3069). Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und Zimtsäurechlorid in alkal. Lösung (E. F.). — Sechsseitige Täfelchen (aus Alkohol). F: 198—199° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in Wasser und kalten verd. Säuren.

Carbomethoxy-dl-phenylalanin $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g dl-Phenylalanin, 60,6 ccm n-Natronlauge, 6,8 g Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) und 3,2 g wasserfreier Soda (LEUCHS, GEIGER, *B.* **41**, 1724). — Nur als Sirup erhalten. — Durch Behandeln mit Thionylchlorid bei 40° und Erwärmen des entstandenen Säurechlorids auf 60° wird das Anhydrid der Phenylalanin-N-carbonsäure

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC\begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot O \end{matrix}$$ (Syst. No. 4298) gebildet.

Inakt. α-Ureido-β-phenyl-propionsäure, Aminoformyl-dl-phenylalanin, Carbaminyl-dl-phenylalanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Phenylalanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade (DAKIN, *C.* **1909** II, 641). Wurde aus dem Harn von Katzen nach intravenöser Injektion von dl-Phenylalanin erhalten (D., *C.* **1909** II, 640; vgl. LIPPICH, *B.* **41**, 2974; *H.* **90** [1914], 130; ROHDE, *C.* **1919** II, 652). — Prismen (aus Essigester). F: 188—190° (Zers.), bei raschem Erhitzen: 190—191° (D.).

α-[ω-l-Menthyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure, [l-Menthylaminoformyl]-phenylalanin, [l-Menthylcarbaminyl]-phenylalanin $C_{20}H_{30}O_3N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (bereitet aus dl-Phenylalanin, daher möglicherweise halbracemische

Verbindung). *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von 5,5 g dl-Phenylalanin mit 6 g [l-Menthyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 25) und 34 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 418). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—177°. $[\alpha]_D$: —14,8° (in 95%igem Alkohol; c = 0,8868).

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure, Anilinoformyl-dl-phenylalanin $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Phenylalanin und Phenylisocyanat in n-Natronlauge unter Kühlung (MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2396). — F: gegen 182° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-5-benzyl-hydantoin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC$——NH$\diagdown$CO (Syst. No. 3591).
OC—$N(C_6H_5)\diagup$

Carbäthoxy-dl-phenylalanin-amid $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Phenylalanin-amid und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Sodalösung (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4440). — Nadeln (aus Wasser). F: 141° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Inakt. α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure-nitril] $C_{18}H_{17}N_3$ = $HN[CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN]_2$. *B.* Man erwärmt 20 g inakt. β-Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 28 g 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung ½ bis 1 Stde. im Wasserbade, dunstet den Alkohol an der Luft ab und behandelt den Rückstand mit 10%iger Salzsäure, wodurch Phenylalanin-nitril gelöst wird; das ungelöste α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure-nitril] wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 188, 191). — Das so erhaltene Krystallpulver vom Schmelzpunkt 86—87° ist unlöslich in Petroläther, äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Äther, am leichtesten in Benzol (E. sen., L.). Wird das bei 86—87° schmelzende Krystallpulver aus Äther umkrystallisiert, so erhält man nebeneinander flache, monokline (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 386; *J.* **1883**, 482; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 269) Prismen, mit sechsseitiger Umgrenzung, vom Schmelzpunkt 105—106° und monokline Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung (HAUSH.) vom Schmelzpunkt 108—109° (E. sen., L.). Durch Umkrystallisieren aus Äther oder wiederholtes Schmelzen werden diese Schmelzpunkte nicht verändert; beide Formen zeigen aber die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (E. sen., L.). — $C_{18}H_{17}N_3 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung des α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure-nitrils] vom Schmelzpunkt 86—87° (E. sen., L.). Nadeln (aus heißem salzsäurehaltigem absolutem Alkohol). Wird durch Wasser sofort zerlegt.

Glycyl-dl-phenylalanin $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit wäßr. Ammoniak auf 100° (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3313). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus heißem Wasser + Alkohol). Bräunt sich bei 255° und schmilzt bei ca. 270° (korr.) unter völliger Zersetzung (L., S.). Kaum löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, leicht in Wasser; gibt in wäßr. Lösung beim Kochen mit Kupferoxyd ein leicht lösliches, tiefblaues Salz (L., S.). Liefert in alkal. Lösung mit Chloracetylchlorid Chloracetyl-glycyl-phenylalanin (s. u.), mit dl-α-Brom-isocapronylchlorid [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-phenylalanin (s. u.) (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* **52**, 439).

Chloracetyl-glycyl-dl-phenylalanin $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-phenylanin in alkal. Lösung und Chloracetylchlorid (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3315). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151—152° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Diglycylphenylalanin (s. u.).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-phenylalanin $C_{17}H_{23}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-phenylalanin in alkalischer und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in äther. Lösung (L., S., *B.* **37**, 3314). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Wasser. — Liefert mit Ammoniak bei 100° Leucyl-glycyl-phenylalanin (S. 504).

Hippuryl-dl-phenylalanin $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hippurazid (Bd. IX, S. 247) und einer schwach natronalkalischen Lösung von dl-Phenylalanin bei 60—70° (CURTIUS, MÜLLER, *J. pr.* [2] **70**, 226). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — $AgC_{18}H_{17}O_4N_2$. Krystallkörner (aus heißem Wasser).

Diglycyl-dl-phenylalanin $C_{13}H_{17}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf Chloracetyl-glycyl-dl-phenylalanin (s. o.) bei 100° (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3315). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238—239° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersalzen und Natronlauge eine blauviolette Färbung.

Inakt. Leucyl-glycyl-phenylalanin $C_{17}H_{25}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf inakt. [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-phenylalanin (S. 503) bei 100° (L., S., *B.* **37**, 3314). — Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser). F: 225—228° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Gibt mit Kupfersalzen und Natronlauge blauviolette Färbung.

Hippuryl-dl-phenylalanin-äthylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hippuryl-dl-phenylalanin (S. 503) und ca. 3%iger alkoh. Salzsäure im Wasserbade (CURTIUS, MÜLLER, *J. pr.* [2] **70**, 227). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 98°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in der Wärme, leicht in Alkohol.

Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\ CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hippuryl-dl-phenylalanin-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (C., M., *J. pr.* [2] **70**, 227). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 183°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, reichlicher beim Erwärmen. — $C_{18}H_{20}O_3N_4 + HCl$. Flockig. F: 186° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Hippuryl-dl-phenylalanin-benzalhydrazid $C_{25}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid in Wasser (C., M., *J. pr.* [2] **70**, 228). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in heißem Alkohol, sonst unlöslich.

Hippuryl-dl-phenylalanin-azid $C_{18}H_{17}O_3N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Versetzen einer stark abgekühlten wäßr. Lösung von salzsaurem Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid mit einer eiskalten wäßr. Lösung von Natriumnitrit (C., M., *J. pr.* [2] **70**, 229). — Pulver. Zersetzt sich bei 70°. Löslich in Äther und Benzol.

Inakt. Alanyl-phenylalanin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-phenylalanin (S. 501) und wäßr. Ammoniak beim Erhitzen auf 100° (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3312). — Gerade abgeschnittene Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser + Alkohol). F: 241—243° (korr.) (Gasentw.); leicht löslich in Wasser (L., S.). Bildet ein leicht lösliches Kupfersalz (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* **52**, 439).

Inakt. Leucyl-phenylalanin A $C_{15}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von inakt. [α-Brom-isocapronyl]-phenylalanin (S. 501) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° neben inakt. Leucyl-phenylalanin B (s. u.), das beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit 50%igem Alkohol ungelöst zurückbleibt (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3307). — Schief abgeschnittene Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 220—223° (korr.); schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und Alkalien (L., S.). Die wäßr. Lösung schmeckt schwach bitter, reagiert sauer, löst Kupferoxyd unter Bildung eines tiefblauen, leicht löslichen Salzes (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* **52**, 439).

Inakt. Leucyl-phenylalanin B $C_{15}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystallwasserfreie Krystallkörner (aus Wasser). F: ca. 259° (korr.) (Zers.); die wäßr. Lösung färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd tiefblau (LEUCHS, SUZUKI, *B.* **37**, 3308).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-[leucyl-phenylalanin A] $C_{21}H_{31}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-phenylalanin A (s. o.) und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in alkal. Lösung (L., S., *B.* **37**, 3311). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 163—165° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, gradweise schwerer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Wasser und Petroläther. — Gibt beim 1-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Leucyl-[leucyl-phenylalanin A] (S. 505).

Inakt. Carbäthoxy-[leucyl-phenylalanin A] $C_{18}H_{26}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-phenylalanin A und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von n-Natronlauge (L., S., *B.* **37**, 3310). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 140—141,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanin A] $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in die Lösung von inakt. Leucyl-phenylalanin A in n-Natronlauge (L., S., *B.* **37**, 3309). — Sechsseitige, anscheinend rhombische Tafeln (aus Essigester + Petroläther). F: 193—195° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanin B] $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-phenylalanin B (s. o.) in n-Natronlauge und Phenylisocyanat (L., S., *B.* **37**, 3309). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 183—184° (korr.) (Zers.). Löslichkeit ähnlich der des inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanins A] (S. 504).

Inakt. Leucyl-[leucyl-phenylalanin A] $C_{21}H_{33}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von inakt. [α-Brom-isocapronyl]-[leucyl-phenylalanin A] (S. 504) mit wäßrigem überschüssigem Ammoniak auf 100° (L., S., *B.* **37**, 3311). — Krystalle mit 2 H_2O (aus 80%igem heißem Alkohol). F: 225—227° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und warmem Chloroform. Die ziemlich stark sauer reagierende wäßrige Lösung löst Kupferoxyd unter kräftiger Blaufärbung, die auf Zusatz von Natronlauge in Blauviolett übergeht.

Inakt. [Leucyl-phenylalanin A]-äthylester $C_{17}H_{26}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von inakt. Leucyl-phenylalanin A mit alkoh. Salzsäure (L., S., *B.* **37**, 3310). — $C_{17}H_{26}O_3N_2 + HCl$. Vierseitige Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 193—195° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien.

Inakt. Phenylalanyl-phenylalanin $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-β-phenyl-propionyl]-phenylalanin (S. 502) und 25%igem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Cinnamoyl-dl-phenylalanin (E. FISCHER, *B.* **37**, 3068). — Sechsseitige Prismen mit 2 H_2O (aus ca. 300 Tln. siedendem Wasser). F: 288° (korr.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. Die wäßr. Lösung nimmt Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Die wäßr. Lösung schmeckt schwach bitter.

[β-Naphthalinsulfonyl]-dl-phenylalanin $C_{19}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 173) und dl-Phenylalanin in verd. Alkalilauge (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3783). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther; löslich in ca. 500 Tln. siedendem Wasser.

Amid $C_{19}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Phenylalanin-amid (S. 500) mit β-Naphthalinsulfochlorid in n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4440). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—166° (korr.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Methylalkohol, Aceton und heißem Alkohol.

Inakt. α-Amino-β-[3.5-dibrom-phenyl]-propionsäure, inakt. β-[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin $C_9H_9O_2NBr_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]-β-[3.5-dibrom-phenyl]-alanin (s. u.) bei 3-stdg. Kochen mit 20%iger Salzsäure (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 343). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 233—234° (Zers.). Der Zersetzungspunkt hängt von der Art des Erhitzens ab. Löslich bei 100° in ca. 125 Tln. Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt süß und adstringierend. — $Cu(C_9H_8O_2NBr_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Hellblaue Säulen oder Platten. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — Silbersalz. Krystalle. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und warmer verdünnter Salpetersäure. — $Ba(C_9H_8O_2NBr_2)_2 + 3H_2O$. Platten. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. — $C_9H_9O_2NBr_2 + HCl$. Prismen. F: ca. 254° (Zers.). Wird durch Wasser dissoziiert.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. β-[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (W., C., *Am.* **40**, 346). — Dickes Öl. Kp_{24}: 234—237° (geringe Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 + HCl$. Nadelförmige Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 186—187°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 181—182°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]-β-[3.5-dibrom-phenyl]-alanin $C_{17}H_{13}O_5NBr_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3.5-Dibrom-α-[2-carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure (S. 562) beim Ansäuern mit Salzsäure ohne Kühlung oder aus der Säure selbst beim Kochen mit Wasser (W., C., *Am.* **40**, 343). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: ca. 174° (Zers.). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird Phthalsäure abgespalten und β-[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin (s. o.) gebildet.

Inakt. α-Amino-β-[4-jod-phenyl]-propionsäure, inakt. β-[4-Jod-phenyl]-alanin $C_9H_{10}O_2NI = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift 4-Jod-α-phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) durch Kochen mit alkoh. Kali und digeriert den nach dem Verdampfen des Alkohols durch Salzsäure gefällten Niederschlag mit 20%iger

Salzsäure (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 463). Man führt die 4-Jod-benzylmalonsäure (Bd. IX, S. 871) in Äther mit Brom in α-Brom-4-jod-benzylmalonsäure über, erhitzt die rohe Säure auf 130—140° und setzt die erhaltene α-Brom-β-[4-jod-phenyl]-propionsäure mit 25%/igem Ammoniak bei 37° um (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* **42**, 3414). Aus diazotiertem β-[4-Amino-phenyl]-alanin (S. 507) mit Kaliumjodidlösung bei 50° (A., B.). — Schuppen (aus Essigsäure). F: 270° (Zers.) (W., C.), 276° (korr.) (A., B.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser (W., C.). — Geht bei kurzem Kochen mit 33%/iger Natronlauge in ein in Natronlauge schwer lösliches, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz über (W., C.). — $Cu(C_9H_9O_2NI)_2$. Blaues körniges Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol (W., C.). — **Silbersalz.** Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und in verd. Salpetersäure (W., C.). — $C_9H_{10}O_2NI + HCl$. Platten. Zersetzt sich gegen 248° bei nicht zu langsamem Erhitzen; sehr wenig löslich in konz. Salzsäure; wird durch Wasser dissoziiert (W., C.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2NI = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet in eine Suspension von inakt. β-[4-Jod-phenyl]-alanin in absol. Alkohol, ohne zu kühlen, trocknen Chlorwasserstoff ein (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 467). — Dickes farbloses Öl. Kp_{25}: 223° bis 226°. Schwer löslich in Wasser. — **Pikrat** $C_{11}H_{14}O_2NI + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 200—203°.

Inakt. N-Chloracetyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin $C_{11}H_{11}O_3NClI = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. β-[4-Jod-phenyl]-alanin und Chloracetylchlorid in Äther in Gegenwart von Natronlauge (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* **42**, 3415). — Rhombenförmige Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Beginnt bei 142,2° zu sintern und schmilzt bei 160,4° (korr.). Zersetzt sich bei 233,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester, schwer löslich in Wasser, Benzol, Toluol und Äther.

Inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]-β-[4-jod-phenyl]-alanin $C_{17}H_{14}O_5NI = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht eine alkoh. Lösung von 4-Jod-α-phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in wenig Wasser und säuert die heiße alkal. Lösung mit Salzsäure an (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 462). — Nadeln. F: 178—179°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Geht beim Digerieren mit 20%/iger Salzsäure in β-[4-Jod-phenyl]-alanin über.

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-β-[4-jod-phenyl]-propionsäure, inakt. N-Anilinoformyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin $C_{16}H_{15}O_3N_2I = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst inakt. β-[4-Jod-phenyl]-alanin in der berechneten Menge n/10-Natronlauge und setzt Phenylisocyanat in geringem Überschuß hinzu (WH., C., *Am.* **40**, 466). — Prismen oder Platten (aus Alkohol). F: 178—179° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Petroläther. — Geht beim Kochen mit 20%/iger Salzsäure in 3-Phenyl-5-[4-jod-benzyl]-hydantoin $\begin{matrix} C_6H_4I\cdot CH_2\cdot HC\text{——}NH \\ OC\text{—}N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3591) über.

Inakt. N-Glycyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin $C_{11}H_{13}O_3N_2I = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. N-Chloracetyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin und wäßr. 25%/igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* **42**, 3415). — Nadeln (aus wäßr. Ammoniak). Bräunt sich gegen 250° (korr.), schmilzt gegen 283° (korr.). Löslich in wäßr. Ammoniak und in Eisessig, sonst schwer löslich.

Inakt. Chloracetyl-glycyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin $C_{13}H_{14}O_4N_2ClI = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. N-Glycyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin mit Chloracetylchlorid und n-Natronlauge (A., B., *B.* **42**, 3416). — F: 176,2° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

Inakt. Diglycyl-[β-(4-jod-phenyl)-alanin] $C_{13}H_{16}O_4N_3I = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4I)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Chloracetyl-glycyl-β-[4-jod-phenyl]-alanin mit 25%/igem wäßr. Ammoniak im Druckrohr (A., B., *B.* **42**, 3416). — Nadeln (aus Ammoniak). F: 240,3° (korr.). Löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Inakt. α-Amino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. β-[4-Nitro-phenyl]-alanin $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 11,5 g Salpetersäure (D: 1,51) in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g dl-Phenylalanin in 75 g konz. Schwefelsäure; man läßt 10—15 Minuten stehen, gießt dann das Gemisch in 2¼—3 l Wasser, filtriert, neutralisiert das zum Kochen erhitzte Filtrat mit Bleicarbonat, behandelt die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft dann das Filtrat auf ca. ⅛ ein; die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Darstellen des Hydrochlorides, oder man löst sie in möglichst wenig siedendem Wasser und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 213). — Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei als verfilzte Masse; Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser oder Ammoniak). Verliert das Krystallwasser

über Schwefelsäure. Bräunt sich bei 220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 240—245°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und besitzt bittersüßen Geschmack. — β-[4-Nitro-phenyl]-alanin liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure β-[4-Amino-phenyl]-alanin (s. u.). Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. — $Cu(C_9H_9O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Grünlichblauer krystallinischer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° $1H_2O$ und wird rein blau; wird bei 130° wasserfrei, nimmt dann aber an der Luft wieder $1H_2O$ auf. Schwer löslich in heißem Wasser, kaum löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Äther (E. sen., L.). — $C_9H_{10}O_4N_2 + HCl$. Krystalle (aus 20%iger Salzsäure). Rhombisch (Haushofer, *Z. Kr.* **7**, 287; *J.* **1882**, 365). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter 20%iger Salzsäure (E. sen., L.).

Diaminoderivate der β-Phenyl-propionsäure.

β-[3.4-Diamino-phenyl]-propionsäure, 3.4-Diamino-hydrozimtsäure $C_9H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure (S. 492) mit Zinn und Salzsäure (Gabriel, *B.* **15**, 2292). — Krystalle mit $1H_2O$, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. F: 142—144°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, spurenweise in Äther, nicht merklich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Säuren.

α-Amino-β-[4-amino-phenyl]-propionsäure, 4.α-Diamino-hydrozimtsäure, β-[4-Amino-phenyl]-alanin $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Amino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (S. 506) mit Zinn und Salzsäure (Erlenmeyer sen., Lipp, *A.* **219**, 219). Beim Behandeln von α-Nitro-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester (Bd. IX, S. 609) mit Zinn und Salzsäure (Friedländer, *A.* **219**, 223; F., Mähly, *A.* **229**, 227). — *Darst.* Man behandelt 50 g α-Nitro-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester mit 500 g Salzsäure (D: 1,10) und 250 g Zinn erwärmt nach erfolgter Lösung noch ½ Stunde im Wasserbade, verdunstet dann die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und neutralisiert mit Ammoniak; durch Ausschütteln mit Äther entzieht man der Lösung das als Nebenprodukt gebildete 4-Amino-benzylcyanid und verdunstet sie dann über Schwefelsäure (E. sen., Lipp; vgl. F., M.). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 140° (E. sen., L.). Zersetzt sich bei 245—250° (E. sen., L.). Unlöslich in Äther und in kaltem Alkohol, mäßig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem (E. sen., L.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral und schmeckt süß (E. sen., L.). — Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak (E. sen., L.). Wird die salzsaure oder schwefelsaure Lösung bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt und dann gekocht, so entsteht glatt inakt. Tyrosin (S. 621); wendet man überschüssige salpetrige Säure an, so entsteht neben inakt. Tyrosin inakt. β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (Bd. X, S. 426) (E. sen., L., *A.* **219**, 170, 226). — $Cu(C_9H_{11}O_2N_2)_2$. Amethystfarbene Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, weit leichter in heißem (E. sen., L.). — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (E. sen., L.). — $C_9H_{12}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol) (F., M., *A.* **229**, 228). — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystallkrusten (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (E. sen., L.).

2. ***Aminoderivate der α-Phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 524).

α-[4-Amino-phenyl]-propionsäure, 4-Amino-hydratropasäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der 4-Nitro-hydratropasäure (Bd. IX, S. 526) mit Zinn und Salzsäure (Trinius, *A.* **227**, 267). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 128°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (T.). — Wird von salpetriger Säure in 4-Oxy-hydratropasäure (Bd. X, S. 258) umgewandelt (T.; vgl. Bougault, *A. ch.* [7] **25**, 510). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure (T.).

α-Amino-α-phenyl-propionsäure, α-Amino-hydratropasäure, α-Phenyl-alanin $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Digerieren von Acetophenon-cyanhydrin (Bd. X, S. 260) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß bei 60—80° und Behandeln des entstandenen Nitrils des α-Phenylalanins erst mit rauch. Salzsäure bei Zimmertemperatur und dann mit verd. Salzsäure und etwas Alkohol bei Siedetemperatur der Flüssigkeit (Tiemann, Köhler, *B.* **14**, 1981). Durch Behandeln von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit alkoh. Ammoniumcyanidlösung unter Druck bei 80° und Kochen des entstandenen Nitrils

mit Salzsäure (JAWELOW, *B.* **39**, 1195, 1197). — Federartig verzweigte Nadeln (aus Wasser). Sublimiert gegen 260°, ohne zu schmelzen (T., K.). Äußerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol und Äther (T., K.). Beim Kochen des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit entsteht quantitativ Atrolactinsäure (Bd. X, S. 259) (T., K.). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$. Hellblaue Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (J.). — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in absol. Alkohol (T., K.).

Amid $C_9H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Behandeln mit rauchender Salzsäure (JAWELOW, *B.* **39**, 1197). — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Prismen. F: oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = H_2N\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. o. im Artikel α-Amino-α-phenyl-propionsäure. — Dunkelgelbes Öl. $Kp_{12,5}$: 101—104° (Zers.) (JAWELOW, *B.* **39**, 1195). — Bei der Einw. von alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht Benzoesäure (J.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol wird Ammoniak und α-Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1094) gebildet (J.). Bei der Einw. von Salzsäure entsteht zunächst α-Amino-hydratropasäure-amid (J.), dann α-Amino-hydratropasäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1981). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 96—97°; leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (J.). Zersetzt sich beim Krystallisieren aus Wasser in Acetophenon und Ammoniumchlorid (J.).

α-Anilino-α-phenyl-propionsäure-amid, α-Anilino-hydratropasäure-amid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Schwefelsäure; man gießt die Lösung nach mehreren Stunden in Wasser und fällt die Lösung durch Ammoniak (JACOBY, *B.* **19**, 1516). — Drusen (aus Alkohol). F: 119°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

α-Anilino-α-phenyl-propionsäure-nitril, α-Anilino-hydratropasäure-nitril $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Digerieren von rohem Acetophenon-cyanhydrin (Bd. X, S. 260) mit Anilin in äther. Lösung unter Druck bei 40° bis 50° (JACOBY, *B.* **19**, 1515). Aus salzsaurem Anilin, 98%igem Cyankalium und Acetophenon in Ligroin (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 992). — Prismen (aus Alkohol). F: 152° (J.), 155° bis 156° (B., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Äther (J.). — Liefert beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Hydroxylamin Acetophenonoxim (Bd. VII, S. 278) (J.). Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung des Nitrils in absol. Alkohol, so fällt 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) aus (J.).

β-Amino-α-phenyl-propionsäure, β-Amino-hydratropasäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **38**, 2316[1]). — *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Atropasäure (Bd. IX, S. 610) mit überschüssiger alkoh. Hydroxylaminlösung (POSNER, *B.* **36**, 4315). — Krystalle (aus Wasser). F: 233°; schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Salze sind in Wasser leicht löslich (P., *B.* **36**, 4315). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure Tropasäure (Bd. X, S. 261)[2]).

3. *Aminoderivate der 2-Äthyl-benzoesäure* $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 526).

4-Amino-2-äthyl-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 527) durch Zinn und Salzsäure (GIEBE, *B.* **29**, 2537). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. Wird von Salzsäure bei 180° nicht verändert. — Sulfat. In Wasser sehr wenig löslich.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (1), C_2H_5 (2), NH_2 (4)]

5-Amino-2-äthyl-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N$, Formel I. *B.* Aus 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 527) durch Zinn und Salzsäure (GIEBE, *B.* **29**, 2537). Das Hydrojodid entsteht bei 2½-stdg. Erhitzen von 1 g 5-Nitro-1-methyl-phthalid (Formel II) (Syst. No. 2463) mit 0,4 g rotem Phosphor und 4,2 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 170—180° (G., *B.* **29**, 2538). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. Schwer

[Formel I: Benzolring mit CO_2H, C_2H_5, H_2N; Formel II: $O_2N\cdot$ Benzolring mit $CH\cdot CH_3$ — O — CO]

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] POSNER, *A.* **389**, 35, 110.

[2]) Vgl. dazu P., *A.* **389** [1912], 36, 111; MC KENZIE, STRATHERN, *Soc.* **127** [1925], 86.

löslich in Chloroform, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, am leichtesten in Äther. Zerfällt beim Destillieren mit Baryt in Kohlendioxyd und 4-Amino-1-äthyl-benzol (Bd. XII, S. 1090).

2-[β-Amino-äthyl]-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Verbindungen bei 12-stdg. Erhitzen von 5 g des Benzoylderivats (s. u.) mit 30 ccm konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **26**, 1217). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 160—165°. Äußerst löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Säure oder des salzsauren Salzes entsteht Dihydroisocarbostyril (Syst. No. 3183). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 199—200°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt ziemlich scharf bei 230° unter Zersetzung.

2-[β-Benzamino-äthyl]-benzoesäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Suspension von 3 g N-Benzoyl-tetrahydroisochinolin (Syst. No. 3062) in $^1/_2$ l Wasser bei 70—80° mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1 g krystallisierter Soda in 160 g Wasser; die abfiltrierte und mit Äther ausgeschüttelte wäßr. Lösung dampft man auf 250 ccm ein, versetzt sie heiß mit verd. Schwefelsäure, filtriert nach dem Erkalten und krystallisiert den Filterrückstand aus viel heißem Wasser um (B., D., *B.* **26**, 1214). — Nädelchen (aus Wasser). F: 172°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Äther und Chloroform, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aceton. Löslich in konz. Mineralsäuren. — Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in N-Benzoyl-dihydroisocarbostyril (Syst. No. 3183) über. — $Cu(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Blättchen (aus heißem Wasser). — $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag. — $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

4. ***Aminoderivate der m-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 528).

α-Amino-m-tolylessigsäure $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 8—9-stdg. Digerieren des Nitrils der 3-Methyl-mandelsäure (vgl. Bd. X, S. 263) mit alkoh. Ammoniak bei 100°; man zerlegt es durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure, verdunstet die saure Lösung und neutralisiert den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak (BORNEMANN, *B.* **17**, 1472). — Sechsseitige Blättchen (aus Wasser durch Alkohol und Äther). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen gegen 230°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Wasser. Die Salze mit Schwermetallen sind weiße, schwer lösliche Niederschläge.

α-Anilino-m-tolylessigsäure $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. des in Äther gelösten Nitrils der 3-Methyl-mandelsäure (vgl. Bd. X, S. 263) mit 1 Mol.-Gew. Anilin im verschlossenen Gefäß 4—5 Stdn. bei 100° digeriert; man führt es durch konz. Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über, das man durch Kochen mit verd. Salzsäure verseift (B., *B.* **17**, 1471). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 137—139° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Amid $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 127—128°; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B., *B.* **17**, 1471).

Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-m-tolylessigsäure. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin; zersetzt sich in alkoh. Lösung unter Blausäureentwicklung (B., *B.* **17**, 1470).

4-Amino-α-o-toluidino-3-methyl-phenylessigsäure $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Die von OSTROMYSSLENSKI (*B.* **40**, 4976; **41**, 3021, 3027) und von HELLER (*A.* **358**, 352) so formulierte Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von HELLER (*A.* **375**, 262) als 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure $[H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot CO_2H$ (S. 543) erkannt.

$H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4(CH_3)$

5. ***Aminoderivat der 2.6-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

4-Amino-2.6-dimethyl-benzoesäure, 4-Amino-vic.-m-xylylsäure [1] $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-amid-(4) (Bd. IX, S. 876) durch Brom in alkal. Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 812). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Läßt sich durch Diazotieren, Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid und Reduktion der entstandenen (nicht näher untersuchten) 4-Jod-2.6-dimethyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak in vic.-m-Xylylsäure überführen. — Hydrochlorid. Schwer löslich.

CH_3, $\cdot CO_2H$, $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$

6. ***Aminoderivate der 3.5-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 536).

2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Amino-symm.-m-xylylsäure [2], **2-Amino-mesitylensäure** [2], **3.5-Dimethyl-anthranilsäure** [3] $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 537) mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHMITZ, *A.* **193**, 171). Beim Kochen von 2-Azido-mesitylenaldehyd (Bd. VII, S. 313) mit Natronlauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (korr.) (B., D., *B.* **34**, 29), 190° (JACOBSEN, *B.* **11**, 2055), 186—187° (SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Wasser (B., D., *B.* **34**, 1321). Die alkoh. Lösung zeigt im direkten Sonnenlicht blauviolette Fluorescenz (B., D., *B.* **34**, 29).

CO_2H, $\cdot NH_2$, $CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-mesitylensäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (MEYER, *M.* **25**, 1203). — Krystalle (aus Äther oder Aceton). F: 39°.

2-Acetamino-3.5-dimethyl-benzonitril, 2-Acetamino-mesitylensäure-nitril [2] $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* 1,2 g 2-Amino-mesitylenaldoxim (S. 65) und 3,5 g Acetanhydrid werden anfangs schwach erwärmt und dann etwa 6 Minuten gekocht (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 345). — Nadeln (aus Benzol). F: 196,5—197,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, Äther und in Wasser. — Geht bei kurzem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in 4-Oxo-2.6.8-trimethyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

6-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 6-Nitro-2-amino-mesitylensäure [2] $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von 2.6-Dinitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 538) in konz. Ammoniak auf siedendem Wasserbade (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 31). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser), sechseckige Platten (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und siedendem Xylol, ziemlich schwer in siedendem Wasser.

4-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Amino-symm.-m-xylylsäure [1], **4-Amino-mesitylensäure** [2] $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 537) mit Zinn und konz. Salzsäure beim Erhitzen (FITTIG, BRUECKNER, *A.* **147**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°; wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (F., B.). — Wird von salpetriger Säure in der Wärme in 4-Oxy-mesitylensäure (Bd. X, S. 266) übergeführt (JACOBSEN, *B.* **12**, 608). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich die freie Säure aus (F., B.).

CO_2H, $CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$, NH_2

Methylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-mesitylensäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (MEYER, *M.* **25**, 1203). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 93°.

2 oder 4-Nitro-4 oder 2-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2 oder 4-Nitro-4 oder 2-amino-mesitylensäure $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2.4-Dinitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 538) in konz. Ammoniak auf siedendem Wasserbade (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 32). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 277,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Xylol und Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „vic.-m-Xylylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

[2]) Bezifferung der vom Namen „symm. m-Xylylsäure" oder „Mesitylensäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der γ-Phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 539).

γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure-nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 125° (v. BRAUN, *B.* **40**, 1843). — Die freie Säure konnte nicht erhalten werden. Das salzsaure Salz gibt beim Eindampfen mit Ammoniak oder beim Schmelzen die Verbindung $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{NH—CO}}{>}CH_2$ (Syst. No. 3183) (v. B., *B.* **40**, 1843). Läßt sich durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in γ-Phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) überführen (v. B., *C.* **1909** II, 1993). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Alkohol entsteht γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure-äthylester (s. u.) (v. B., *B.* **40**, 1846). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 201°; ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol (v. B., *B.* **40**, 1844). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Färbt sich bei 185° dunkel und schmilzt bei 208°; schwer löslich in kaltem Wasser (v. B., *B.* **40**, 1844).

Äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des salzsauren Salzes der γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure (s. o.) mit Alkohol (v. B., *B.* **40**, 1846). — Schwer bewegliches Öl. Kp_{10}: 191°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Geruchlos.

γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure mit Benzoylchlorid (v. B., *B.* **40**, 1845). Bei kurzem Kochen des γ-[2-Benzamino-pheny]-buttersäure-äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkohol. Kalilauge (v. B.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156°. Ist in kleiner Menge unverändert destillierbar. Leicht löslich in Äther.

Äthylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure-äthylester (s. o.) nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (v. B., *B.* **40**, 1846). — Blättchen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. — Gibt bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure.

Nitril $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des 1^3-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzols (Bd. XII, S. 1143) mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. B., *B.* **40**, 1842). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 125° neben Benzoesäure das salzsaure Salz der γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure (s. o.).

γ-Amino-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben ihrem Lactam (Syst. No. 3183) beim Erhitzen von β-Benzal-propionsäure-amid (Bd. IX, S 613) mit konz. Ammoniak auf 160° (KÖHL, *B.* **36**, 174; vgl. auch FITTIG, *B.* **17**, 203). — Krystalldrusen. F: 216°. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Säulen. F: 180° (Zers.).

β-Nitro-γ-anilino-γ-phenyl-buttersäure-methylester $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des β-Benzal-propionsäure-methylester-pseudonitrosits (Bd. IX, S. 613) mit Anilin in Alkohol (WIELAND, *A.* **329**, 254). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, erheblich löslich in Wasser, schwer in Kohlenwasserstoffen. Löslich in Alkalien. Bildet ein leicht dissoziierbares Hydrochlorid.

α-Amino-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-Brom-γ-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) mit der 5-fachen Menge 25%ig. wäßrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf 100° (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2213). Durch Reduktion der α-Oximino-γ-phenyl-buttersäure (Bd. X, S. 699) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam oder besser mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther (KNOOP, HOESSLI, *B.* **39**, 1479). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 293—295° unter Zersetzung; löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln; ist geschmacklos (K., H.). — $Cu(C_{10}H_{12}O_2N)_2$. Flockiger, schwach blauer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (E. F., SCH.).

2. *Aminoderivate der β-Phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 540).

β-[4-Amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure (Bd. IX, S. 541) durch Reduktion mit Schwefelammonium (SCHROETER, *B.* **40**, 1596). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°.

α-Amino-β-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* **39**, 2210. — *B.* Aus α-Brom-β-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 541) und der 10-fachen Menge 25%igem wäßrigem Ammoniak bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 100° (E. F., SCH., *B.* **39**, 355). — Nadeln mit 1 H_2O (aus kochendem Wasser); verliert das Krystallwasser bei 4-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 80°; die trockne Substanz färbt sich bei 247° gelb und schmilzt bei 252° (korr.) unter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kochendem absolutem Alkohol; hat unangenehmen, bitterlichen Geschmack. — Kupfersalz. Hellblaue mikroskopische Nadeln oder schmale Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Blättchen (aus warmer Salzsäure).

3. ***Aminoderivate der α-Phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 541).

α-Amino-α-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) erhält man aus Propiophenon (Bd. VII, S. 300) und einer starken alkoh. Lösung von Ammoniumcyanid beim Erhitzen unter Druck auf etwa 80°; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (JAWELOW, *B.* **39**, 1199). — Prismen (aus Wasser).

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 118—119° (J., *B.* **39**, 1199).

4. ***Aminoderivate der β-Phenyl-isobuttersäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 542).

β-[3-Amino-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-[3-Amino-phenyl]-methacrylsäure (S. 526) mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1900). — Öl.

β-[3-Benzamino-phenyl]-isobuttersäure $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[3-Amino-phenyl]-isobuttersäure durch Benzoylierung (v. M., R., *B.* **23**, 1900). — F: 147—148°. Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol.

β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-isobuttersäure $C_{10}H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[2.4-Dinitro-phenyl]-isobuttersäure (Bd. IX, S. 543) mit Ammoniumsulfid (EDELEANU, *Soc.* **53**, 560). — Rote Tafeln (aus Wasser). F: 138°. — Gibt bei 2-stdg. Kochen mit Ammoniumsulfid 7-Amino-2-oxo-3-methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3427).

5. ***Aminoderivat der 2-Propyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 544).

x-Amino-2-propyl-benzoesäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der x-Nitro-2-propyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 544) (GOTTLIEB, *B.* **32**, 964). — Nadeln (aus Wasser). F: 157—158°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

6. ***Aminoderivate der β-p-Tolyl-propionsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 545).

β-Amino-β-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 18 g 4-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) mit einer Hydroxylaminlösung (erhalten beim Versetzen einer Lösung von 6 g Natrium in 200 ccm Alkohol mit einer Lösung von 18 g salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig heißem Wasser, schnelles Abkühlen und Filtrieren) (POSNER, OPPERMANN, *B.* **39**, 3711). — Farbloses krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Liefert bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure β-Oxy-β-p-tolyl-propionsäure (Bd. X, S. 270). — $Cu(C_{10}H_{12}O_2N)_2 + 4H_2O$. Himmelblaues Pulver. Wird bei 110—115° wasserfrei.

β-Benzamino-β-p-tolyl-propionsäure $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-p-tolyl-propionsäure und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (P., O., *B.* **39**, 3711). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

β-Ureido-β-p-tolyl-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-p-tolyl-propionsäure (s. o.) in wäßr. Lösung und einer Lösung von Kaliumcyanat in wenig Wasser auf dem Wasserbad (P., O., *B.* **39**, 3712). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin.

7. ***Aminoderivate der 4-Isopropyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 546).

2-Amino-4-isopropyl-benzoesäure, 2-Amino-cuminsäure[1]**, 4-Isopropyl-anthranilsäure**[2] $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 549) mit Ammoniak und Ferrosulfat (WIDMAN, *B.* **19**, 270). Durch Reduktion der 5-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 32). — Quadratische Blätter oder Tafeln. F: 114—115° (W.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (F., C.).

CO_2H · NH_2 · $CH(CH_3)_2$

3-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Brom-2-amino-cuminsäure[1] $C_{10}H_{12}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniak und Ferrosulfat (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 38). — Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 173—174°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

5-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure, 5-Brom-2-amino-cuminsäure[1] $C_{10}H_{12}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2Br(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniak und Ferrosulfat (FILETI, CROSA, *G.* **21** I, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166—167°. Schwer löslich in Wasser, besser in Äther, leicht in Alkohol.

3-Amino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Amino-cuminsäure[1] $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Eisenfeile und Essigsäure (PATERNÒ, FILETI, *G.* **5**, 384; *J.* **1875**, 747) oder besser mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A. ch.* [3] **53**, 334; *A.* **109**, 18; LIPPMANN, LANGE, *B.* **13**, 1661; *M.* **1**, 216; FI., *G.* **11**, 15). — Existiert in zwei Formen; die labile Form bildet Tafeln (aus Wasser) und schmilzt bei 104°, die stabile Form besteht aus Schuppen vom Schmelzpunkt 129° und entsteht sehr leicht aus der ersten (PA., FI.; FI., *G.* **11**, 18). Durch längeres Kochen mit 50 Tln. Wasser oder durch Erhitzen mit 20 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° geht die stabile Form in die labile Form über; die Umwandlung erfolgt aber meist nicht vollständig (FI., *G.* **11**, 16, 17). Beim Aufbewahren oder durch Reiben mit einem harten Gegenstande geht die labile Form wieder in die stabile Form über (FI., *G.* **11**, 16). — 3-Amino-cuminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Äther (CA.). — Zerfällt bei der Destillation mit Baryt oder Ätzkali in Kohlendioxyd und 2-Amino-cumol (Bd. XII, S. 1147) (CA.; FI., *G.* **13**, 359, 379). Durch Einleiten von Stickoxyd in die neutrale Lösung des Nitrats oder Hydrochlorids erhält man 3-Oxy-cuminsäure (Thymooxycuminsäure, Bd. X, S. 272) (LI., LA.; vgl. CA.). — $AgC_{10}H_{12}O_2N$. Weißer Niederschlag (LI., LA.). — $Zn(C_{10}H_{12}O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser) (LI., LA.). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Prismen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CA.; LIPPMANN, STRECKER, *B.* **12**, 79). — Nitrat. Prismen (CA.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (CA.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol) (CA.).

CO_2H · NH_2 · $CH(CH_3)_2$

Methylester $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-cuminsäure-methylester (Bd. IX, S. 550) mit Zinn und Salzsäure (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 439). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol-Ligroin). F: 51—52°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-cuminsäure-äthylesters (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung (CAHOURS, *A. ch.* [3] **53**, 339; *A.* **109**, 21). — Schweres Öl. Verbindet sich mit Mineralsäuren.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-cuminsäure-nitril (Bd. IX, S. 550) in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* **2**, 183). — Nadeln (aus Wasser). F: 45°. Kp: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Hydrochlorid. Sechsseitige Tafeln. — Sulfat. Nadelbündel. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

3-Acetamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Acetamino-cuminsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-cuminsäure mit Essigsäureanhydrid (FILETI, *G.* **11**, 18; WIDMAN, *B.* **16**, 2579). Beim Behandeln von Methylcumazonsäure $HO_2C \cdot C_6H_3 \langle {C(CH_3)_2 \cdot O \atop N{=\!=}C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4308), gelöst in Natronlauge, mit Natriumamalgam (W., *B.* **16**, 2578). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246° (W.), 248—250° (F.). Sublimiert in Nadeln bei sehr vorsichtigem Erhitzen (W.). 100 Tle. Alkohol lösen bei 20,5° 0,9 Tle. Säure; wenig oder gar nicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln (F.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3-Chloracetamino-4-isopropyl-benzoesäure-methylester, 3-Chloracetamino-cuminsäure-methylester $C_{13}H_{16}O_3NCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-cuminsäure-methylester und Chloressigsäurechlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (ABENIUS, *J. pr.* [2] **40**, 440). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

3-Äthoxyacetamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Äthoxyacetamino-cuminsäure $C_{14}H_{19}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Chloracetamino-cuminsäure-methylester (s. o.) mit alkoh. Kali (A., *J. pr.* [2] **40**, 442). — Vierseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht in absol. Alkohol, Äther und Benzol.

3.5-Diamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3.5-Diamino-cuminsäure[1]) $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Zinn und Salzsäure (LIPPMANN, *B.* **15**, 2144) oder mit Eisenfeile und Essigsäure (BOULLET, *C. r.* **43**, 399; *J.* **1856**, 467 Anm. 2) oder auch mit Ammoniumsulfid (L.). — Blättchen (aus Äther). F: 192° (L.). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, das bei 110° entweicht (L.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien und Säuren (L.). — $AgC_{10}H_{13}O_2N_2 + H_2O$. Käsiger Niederschlag. Wird durch Licht und durch Wasser zersetzt (L.). — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Salzsäure (L.).

CO_2H
$H_2N\cdot$ $\cdot NH_2$
$CH(CH_3)_2$

8. ***Aminoderivate der α-p-Tolyl-propionsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 551).

α-Amino-α-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (s. u.) erhält man aus Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) und Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck auf etwa 80°; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (JAWELOW, *B.* **39**, 1198). — Nadelbüschel (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen. — Kupfersalz. In heißem Wasser fast unlöslich.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 104—105° (J., *B.* **39**, 1198).

α-[2.6- oder 3.5-Diamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus der α-[2.6- oder 3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 551) in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff (ERRERA, BALDRACCO, *G.* **21** II, 470). — Flocken. Unlöslich in den gewöhnichen Lösungsmitteln. — Bei der Destillation des Bariumsalzes mit Baryt entsteht 2.6- oder 3.5-Diamino-1-methyl-4-äthyl-benzol (Bd. XIII, S. 189).

I. CH_3; $H_2N\cdot$ $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot CH\cdot CO_2H$

II. CH_3; $H_2N\cdot$ $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot CH\cdot CO_2H$

9. ***Aminoderivate der 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 553).

3-Amino-2.4.6-trimethyl-benzonitril, eso-Amino-β-isodurylsäure-nitril $C_{10}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus eso-Nitro-β-isodurylsäure-nitril (Bd. IX, S. 554) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol.

CH_3
$\cdot CN$
$CH_3\cdot$ $\cdot CH_3$
NH_2

5-Nitro-3-amino-2.4.6-trimethyl-benzonitril, eso-Nitro-eso-amino-β-isodurylsäure-nitril $C_{10}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von eso-Dinitro-β-isodurylsäure-nitril (Bd. IX, S. 554) mit alkoh. Ammoniumsulfid in Druckflaschen auf 100° (K., ST., *A.* **278**, 221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°.

CH_3
$O_2N\cdot$ $\cdot CN$
$CH_3\cdot$ $\cdot CH_3$
NH_2

10. ***Aminoderivat der 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 554).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

3.6-Diamino-2.4.5-trimethyl-benzoesäure, eso-Diamino-durylsäure $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von eso-Dinitro-durylsäure (Bd. IX, S. 555) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (NEF, *A.* **237**, 9). — Wasserhaltige Nadeln; wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther. — Geht durch Oxydation mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Platinchlorid in Pseudocumochinon-eso-carbonsäure (Bd. X, S. 803) über. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei längerem Erhitzen auf 140° ein bei 275° schmelzendes Derivat.

CO_2H / $H_2N\cdot$ / $\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot$ / $\cdot NH_2$ / CH_3

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der δ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 556).

δ-[2-Amino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure (s. u.) in absol. Alkohol mit 4%igem Natriumamalgam (DIEHL, EINHORN, *B.* **20**, 385). Man kondensiert 1³-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzol (Bd. XII, S. 1143) mit Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol und erhitzt das ölige Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 160° (v. BRAUN, *B.* **40**, 1841). — Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). F: 60—62° (D., E.).

δ-[2-Benzamino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-[2-Amino-phenyl]-n-valeriansäure (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **40**, 1842). Man kondensiert 1³-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzol mit Natriummalonsäurediäthylester, kocht das ölige Reaktionsprodukt mit Alkalien, säuert an und erhitzt die ausgefällte Verbindung bis zum Schmelzpunkt (v. B., *B.* **40**, 1842). — Krystalle (aus heißem Wasser + wenig Alkohol). F: 127°.

δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei ¼-stdg. Kochen von 1 Tl. der β.γ- oder γ.δ-Dibrom-δ-[x.x-dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure (s. u.) mit 5 Tln. Alkohol, 2 Tln. konz. Salzsäure und granuliertem Zink; aus dem resultierenden Öl stellt man durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge das Natriumsalz dar, das man mit Salzsäure zerlegt (DIEHL, EINHORN, *B.* **20**, 381). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Verliert das Wasser über Schwefelsäure, leichter bei 70°. Schmilzt wasserhaltig bei 96°, verliert bei 102° plötzlich das Krystallwasser und zersetzt sich dann bei 223° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Konz. Salzsäure wirkt bei 140° nicht ein.

Äthylester $C_{13}H_{17}O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine am Rückflußkühler erhitzte Lösung der δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure in absol. Alkohol (D., E., *B.* **20**, 383). Durch Wasser wird aus dem Salz der freie Äthylester abgeschieden. — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei 135—136° (unter Verlust von Chlorwasserstoff).

δ-[x.x-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{13}H_{15}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure und Essigsäureanhydrid (D., E., *B.* **20**, 383). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Eisessig.

Äthylester $C_{15}H_{19}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure mit Essigsäureanhydrid und dampft das Reaktionsgemisch wiederholt mit Alkohol ab (D., E., *B.* **20**, 384). — Krystalle. F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

β.γ- oder γ.δ-Dibrom-δ-[x.x-dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{11}H_{11}O_2NBr_4 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-[2-Amino-phenyl]-β oder γ-butylen-α-carbonsäure (S. 529) und Brom in Eisessig (D., E., *B.* **20**, 379). — Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Chloroform, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und verd. Mineralsäuren. — Wird durch Zink und alkoholische Salzsäure zu δ-[x.x-Dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure (s. o.) reduziert.

2. ***Aminoderivate der α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 559).

α-Amino-α-methyl-γ-phenyl-buttersäure, α-Amino-β-benzyl-isobuttersäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril (S. 516) entsteht aus Benzylaceton (Bd. VII, S. 314) und Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung beim Erhitzen

unter Druck auf etwa 80°; es wird durch Kochen mit Salzsäure verseift (JAWELOW, *B.* **39**, 1199). — Nadeln (aus Wasser).

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$. Täfelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 122—122,5° (Zers.) (J., *B.* **39**, 1199).

3. ***Aminoderivate der 4-Isopropyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 561).

α-Amino-4-isopropyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Hydrocuminamid (Bd. VII, S. 320) mit Blausäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (PLÖCHL, *B.* **14**, 1316). — F: 197° (Zers.). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol. Verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure; liefert ein krystallisiertes Kupfersalz.

α-Anilino-4-isopropyl-phenylessigsäure $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von [4-Isopropyl-phenyl]-chloressigsäure (Bd. IX, S. 561) mit Anilin (FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 48). Durch Kochen des Amids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2706). — Nädelchen. F: 158° (Zers.) (v. M., P., G.), 145—146° (Zers.) (F., A.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol.

Amid $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das Nitril (s. u.) (v. MÜLLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2706). — Prismen. F: 159°. Leicht löslich in Alkoholen sowie in Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert eine bei 132° schmelzende Nitrosoverbindung.

Nitril $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Cuminalanilin (Bd. XII, S. 200) und Blausäure in äther. Lösung (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2705). Man mischt äquimolekulare Mengen Cuminaldehyd und Anilin mit Natriumdisulfitlösung, löst die entstandene abgepreßte Verbindung in Alkohol und erhitzt nach Zusatz von Kaliumcyanid ca. 40 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluß (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4085). — Prismen (aus Alkohol). F: 86° (v. M., P., G.; K.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. M., P., G.).

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-isopropyl-phenylessigsäure-nitril $C_{21}H_{19}N_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Cl)\cdot CN$. *B.* Aus N-Cuminal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, *Soc.* **77**, 1217). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 117°.

α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-4-isopropyl-phenylessigsäure-nitril $C_{21}H_{19}N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Br)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Blausäure auf N-Cuminal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) (M., *Soc.* **77**, 1216). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 120°.

4. ***Aminoderivate der α-[3.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Amino-α-[3.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril (s. u.) erhält man durch Erhitzen von 3.4-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 323) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa 80°; man verseift es mit Salzsäure (JAWELOW, *B.* **39**, 1199). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen.

CH_3; $\cdot CH_3$; $CH_3\cdot C(NH_2)\cdot CO_2H$

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 103—104° (J., *B.* **39**, 1198).

5. ***Aminoderivate der α-[2.5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 562).

α-Amino-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 324) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa 80°; es wird mit Salzsäure verseift (JAWELOW, *B.* **39**, 1199). — Täfelchen (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen.

CH_3; $\cdot C(NH_2)<^{CH_3}_{CO_2H}$; CH_3

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$. F: 101—102° (J., *B.* **39**, 1198).

6. ***Aminoderivate der α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Amino-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 324) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa 80°; es wird durch Salzsäure verseift (JAWELOW, *B.* **39**, 1199). — Täfelchen (aus heißem Wasser). Sublimiert, ohne zu schmelzen.

CH_3 / $CH_3 \cdot$ [Benzolring] $\cdot C(NH_2)<^{CH_3}_{CO_2H}$

Nitril $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$. F: 97—98° (J., *B.* **39**, 1198).

6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat der α-Benzyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

δ-Amino-α-benzyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von 6 g [ω-Phthalimido-propyl]-benzyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) mit 30 g Salzsäure (D: 1,13) im Druckrohr auf 190—195° (ASCHAN, *B.* **23**, 3695). — Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 195—196°; sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A., *B.* **23**, 3695). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das β-Benzyl-α-piperidon (Syst. No. 3183) über (A., *B.* **23**, 3696; **24**, 2447). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in der Wärme δ-Oxy-α-benzyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 283) (A., *B.* **24**, 2448). — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Prismen. F: 102° bis 103°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (A., *B.* **23**, 3696). — $2C_{12}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A., *B.* **23**, 3696).

2. ***Aminoderivate der β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 566).

β-[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure (S. 531) in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* **19**, 418). — Tafeln (aus Äther). F: 103—105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ / [Benzolring] $\cdot NH_2$ / $CH(CH_3)_2$

β-[3-Acetamino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von β-[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., *B.* **19**, 418). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der β-Phenyl-acrylsäure (Zimtsäure)*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 572).

2-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

β-[2-Amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 518) alkoh. Kali (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* **15**, 1422). Beim Erwärmen von 2-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 604) in Barytwasser mit Ferrosulfat (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2061; E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 266). Beim Behandeln von 2-Cyan-zimtsäure (Bd. IX, S. 898) mit Hypochloriten (BAYER & Co., D. R. P. 116123; *C.* **1901** I, 69). — *Darst.* Man gießt eine heiße ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-zimtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, siedend heiße Lösung von 9 Tln. krystallisiertem Ferrosulfat, läßt 10 Minuten auf dem Wasserbade stehen und filtriert; das Filtrat wird konzentriert und mit Salzsäure gefällt (GABRIEL, *B.* **15**, 2294; vgl. FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 241). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 158° bis 159° unter Gasentwicklung (T., O.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther (T., O.). Die Lösungen fluorescieren nur schwach, der Fluorescenzwechsel in verschiedenen Lösungsmitteln geht von Blaugrün bis Blauviolett

(KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2614). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure Carbostyril (Syst. No. 3114) (T., O.). Liefert mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure 4-Nitro-2-amino-zimtsäure (S. 520) und α(?)-Nitro-2-amino-zimtsäure (S. 520) (F., L.; vgl. auch DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 101). — $Ba(C_9H_8O_2N)_2$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (T., O.). — $C_9H_9O_2N + HCl$. — Prismen. Leicht löslich in Wasser (T., O.). — Rhodan-wasserstoffsaures Salz $C_9H_9O_2N + CHNS$. Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 152°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3342). Geht bei 120° in 2-Thioureido-zimtsäure (S. 519) über (R.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2-Amino-zimtsäure beim Kochen mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). — *Darst.* Man reduziert 2-Nitro-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 605) in heißer alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure, entfernt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt mit Natriumacetat den gebildeten Aminozimtsäureester (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* **15**, 1422). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe (F., W.). Die Lösung in Alkohol fluoresciert grün, die in Benzol blauviolett (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2614). Über die Fluorescenz in anderen Lösungsmitteln vgl. K., *B.* **41**, 4401. — Geht beim Erhitzen zum Sieden in Carbostyril (Syst. No. 3114) über (K., *B.* **37**, 2945). Beim Behandeln mit einer Lösung von Natriumnitrat in konz. Schwefelsäure entstehen 4-Nitro-2-amino-zimtsäure-äthylester (S. 520) und 3(?)-Nitro-carbostyril (Syst. No. 3114) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 243; vgl. auch DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 100). 2-Amino-zimtsäure-äthylester läßt sich durch Diazotierung und Umsetzung der Diazoverbindung mit Kupfercyanür in 2-Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 898) überführen (KOMPPA, *Öf. Fi.* **36**, 121). Wird von alkoh. Kali leicht zu 2-Amino-zimtsäure verseift (F., W.). Beim Erhitzen von 2-Amino-zimtsäure-äthylester mit Salzsäure auf 120° im geschlossenen Rohr entsteht glatt Carbostyril (F., W.); dieses wird ferner beim Kochen der benzolischen Lösung des Esters mit Thionylchlorid erhalten (HERRE, *B.* **28**, 594). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisierendes Derivat, das bei 137° schmilzt und unzersetzt destilliert (F., W.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{22}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Vgl. darüber Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131.

Nitril $C_9H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Aus 8,5 g 2-Nitro-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 605), gelöst in 120 ccm Alkohol, 11 g Zinn und 50 ccm konz. Salzsäure (PSCHORR, *B.* **31**, 1296). — Blättchen (aus Wasser). F: 134—135° (korr.). Sublimierbar. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht 2-Amino-chinolin (Syst. No. 3396). — Pikrat. F: 192—193° (korr.).

2-Äthylamino-zimtsäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 3 Stdn. ein Gemisch von 60 g 2-Amino-zimtsäure, 60 g Äthyljodid, 96 ccm 20%iger Kalilauge und 240 g Alkohol; das erhaltene Rohprodukt wird so lange mit mäßig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt; dann säuert man mit Salzsäure schwach an und fällt durch konz. Natriumacetatlösung; der nach einigen Stunden abfiltrierte Niederschlag wird wiederholt mit heißem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die unveränderte Aminozimtsäure zurückbleibt; aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisiert beim Verdunsten zunächst 2-Äthylamino-zimtsäure; das gelöst bleibende Gemisch von 2-Äthylamino- und 2-Diäthylamino-zimtsäure (s. u.) löst man in kalter, verdünnter Schwefelsäure und fällt mit verdünnter Natriumnitritlösung 2-Äthylnitrosamino-zimtsäure (S. 519); das Filtrat hiervon gibt beim Neutralisieren mit Soda einen Niederschlag von 2-Diäthylamino-zimtsäure (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 267). — Nädelchen. F: 125° (E. F., K.; FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* **15**, 1423). Sehr schwer löslich in Wasser; löst sich leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz (E. F., K.).

2-Diäthylamino-zimtsäure $C_{13}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). F: 124°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff mit blaugrüner Fluorescenz; sehr leicht löslich in Alkalien und Säuren (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 269).

2-[Trichlorchinonyl-amino]-zimtsäure $C_{15}H_8O_4NCl_3 = (O:)_2C_6Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] (S. 519) bei 24-stdg. Kochen von 6,345 g Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634), gelöst in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol von 70 Vol.-% und Essigester, mit 3,26 g 2-Amino-zimtsäure, gelöst in dem gleichen Gemisch; die N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] scheidet sich zunächst aus, aus ihrer Mutterlauge gewinnt man 2-[Tri-

chlorchinonyl-amino]-zimtsäure (ASTRE, STÉVIGNON, *Bl.* [3] **15**, 1030). — Schwarze amorphe Masse. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

2-Acetamino-zimtsäure-nitril $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-zimtsäure-nitril (S. 518) mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* **31**, 1296). — Nadeln. F: 172—174° (korr.). Sublimierbar. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther.

2-Benzamino-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Suspension von 1 Mol.-Gew. 2-Benzamino-zimtaldehyd (S. 70) mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Silbernitrat und 3 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (REISSERT, *B.* **38**, 3423). Durch Schütteln einer Lösung von 2-Amino-zimtsäure in 2%iger Natronlauge mit Benzoylchlorid (R.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 262° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in siedendem Alkohol, sehr schwer in den übrigen Mitteln. Gibt beim Erhitzen mit 36%iger Salzsäure Benzoesäure und Carbostyril (Syst. No. 3114).

2-Ureido-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem salzsauren Salz der 2-Amino-zimtsäure und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 32) in Wasser (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3341). — Nädelchen (aus Wasser).

2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) beim Schütteln von 2-Amino-zimtsäure, gelöst in 1 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. 1 Tl. löst sich in 230 Tln. absol. Alkohol. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol und Essigester. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 2-[ω-Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure (S. 490). — $AgC_{16}H_{13}O_3N_2$. Amorpher Niederschlag.

2-Thioureido-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen des rhodanwasserstoffsauren Salzes der 2-Amino-zimtsäure (S. 517) auf 110—120° (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3342). — F: 236—239°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

2-[ω-Allyl-thioureido]-zimtsäure $C_{13}H_{14}O_2N_2S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure und überschüssigem Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (Ro., *B.* **23**, 3343). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 204—208° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

2-[ω-Phenyl-thioureido]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure und überschüssigem Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) bei 100° (Ro., *B.* **23**, 3343). — Krystallmasse. Schmilzt bei 237° unter Zersetzung.

2-[Dithiocarboxy-amino]-zimtsäure $C_{10}H_9O_2NS_2 = HS_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-zimtsäure mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 100° (Ro., *B.* **23**, 3344). — Prismen (aus Wasser). F: 185—187°.

2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure in absol. Alkohol (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] $C_{24}H_{16}O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6,345 g Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) und 3,26 g 2-Amino-zimtsäure in einem Gemisch von 70-volumprozentigem Alkohol und Essigester, neben 2-[Trichlorchinonyl-amino]-zimtsäure (S. 518), oder in Eisessiglösung, neben der Verbindung $HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6(:O)Cl_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H)_2$ (s. u.); aus den Reaktionslösungen scheidet sich zunächst die N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] aus (ASTRE, STÉVIGNON, *Bl.* [3] **15**, 1030, 1033). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

[Formel: $HO_2C \cdot CH:CH$ / C_6H_4 $\cdot NH \cdot$ Chinonring (O, Cl, Cl, O) $\cdot NH \cdot C_6H_4$ / $CH:CH \cdot CO_2H$]

Verbindung $C_{33}H_{23}O_7N_3Cl_2 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:C_6(:O)Cl_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 6,345 g Trichlorchinon mit 3,26 g 2-Amino-zimtsäure und Eisessig auf 100°, wobei zunächst N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] (s. o.) ausfällt (A., ST., *Bl.* [3] **15**, 1033). — Braunrotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure.

2-Äthylnitrosamino-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Eine Lösung von 20 g 2-Äthylamino-zimtsäure (S. 518) in 250 ccm Wasser und 17,5 g konz.

Schwefelsäure versetzt man bei 0° tropfenweise mit der berechneten Menge einer 4%igen Natriumnitritlösung (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 270). — Schwachgelbe Blättchen (aus Alkohol von 25% oder aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 150°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien; löst sich nicht in Säuren; beim Kochen damit erfolgt Zersetzung (E. F., K., *A.* **221**, 270). — Wird von Zink oder Zinn und Salzsäure in 2-Äthylamino-zimtsäure zurückverwandelt (E. F., K., *B.* **16**, 654). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht die (nicht isolierte) 2-[α-Äthylhydrazino]-zimtsäure, die sich schon an der Luft zu [1-Äthyl-indazolyl-(3)]-essigsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3646) oxydiert (E. F., TAFEL, *A.* **227**, 332; vgl. E. F., K., *B.* **16**, 654; *A.* **221**, 285).

$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $>N$ / N / C_2H_5

3-Nitro-2-amino-zimtsäure-amid $C_9H_9O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen des Methyläther-3-nitro-cumarsäure-methylesters (Bd. X, S. 294) oder des stereoisomeren Methyläther-3-nitro-cumarinsäure-methylesters (Bd. X, S. 294) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1711). — Blättchen. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° 8-Nitro-carbostyril (Syst. No. 3114).

4-Nitro-2-amino-zimtsäure $C_9H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 101. — *B.* Entsteht neben der isomeren α(?)-Nitro-2-amino-zimtsäure (s. u.) beim Eintragen der Lösung von 3 Tln. Kaliumnitrat in 10 Tln. konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 1 Tl. 2-Amino-zimtsäure in 5 Tln. konz. Schwefelsäure bei höchstens 0°; auf Zusatz von Eis wird aus der Lösung die α(?)-Nitro-2-amino-zimtsäure gefällt; die 4-Nitro-2-amino-zimtsäure fällt man durch annäherndes Neutralisieren des sauren Filtrates mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 242). — Hellbraunrote Nädelchen. F: 240°. Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Ziemlich leicht löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren und daraus durch Natriumacetat fällbar. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in 7-Nitro-carbostyril (Syst. No. 3114) um.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 3(?)-Nitro-carbostyril (Syst. No. 3114) beim Eintragen einer schwefelsauren Lösung von 2-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 518) in eine Lösung von 3 Tln. Natriumnitrat in 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei höchstens + 10°; man trennt durch Behandeln mit Alkohol, in welchem das 3(?)-Nitro-carbostyril fast unlöslich ist (F., L., *A.* **229**, 243). — Dunkelbraunrote Nadeln. F: 158—160°. — Liefert mit verdünntem alkoholischem Natron 4-Nitro-2-amino-zimtsäure.

α(?)-Nitro-2-amino-zimtsäure $C_9H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NO_2)\cdot CO_2H$(?). Zur Konstitution vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **64**, 101. — *B.* s. im Artikel 4-Nitro-2-amino-zimtsäure. — Bräunlichgelb. F: 254°. Fast unlöslich in Wasser und in verd. Mineralsäuren (F., L., *A.* **229**, 243). — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, in 3(?)-Nitro-carbostyril (Syst. No. 3114) um (F., L.).

3-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

β-[3-Amino-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 605) mit Zinnchlorür in Salzsäure oder mit Eisenvitriol in heißer wäßriger Barytlösung (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2064). Entsteht als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure in alkal. Lösung neben 3-Azoxy-zimtsäure (Syst. No. 2214) und sehr geringen Mengen von 3-Amino-hydrozimtsäure (S. 491) (MARIE, *C. r.* **140**, 1249). — *Darst.* Man gießt die heiße ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-zimtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, heiße Lösung von 9 Tln. Eisenvitriol, übersättigt, ohne zu filtrieren, mit Salzsäure und erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist; beim Erkalten krystallisiert salzsaure 3-Amino-zimtsäure aus, die man mit verd. Salzsäure wäscht, in heißem Wasser löst und durch Natriumacetat zerlegt (GABRIEL, *B.* **16**, 2038 Anm.). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (T., O.), 182° (MARIE). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (T., O.). — $Ba(C_9H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (T., O.). — $C_9H_9O_2N + HCl$ (bei 100°). Blättchen (T., O.). — $C_9H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln (T., O.). — Rhodanwasserstoffsaures Salz $C_9H_9O_2N + CHNS$. F: 148—149°; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Wasser (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3344).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 3-Amino-zimtsäure in Methylalkohol oder durch Reduktion des 3-Nitro-zimtsäure-methylesters (Bd. IX, S. 606) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 101685; *C.* **1899** I, 1174). — F: 84°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids der 3-Amino-zimtsäure mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von 3-Amino-zimtsäure (H. F., D. R. P. 101685; *C.* **1899** I, 1174). Bei der Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Zinn und alkoh. Salzsäure (H. F.). — Prismen. F: 63—64°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (H. F.). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$ (S.).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{22}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 606) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) und 3-Amino-zimtsäure in Schwefelsäure (von 66° Bé) bei 100—110° (H. F.). — Öl. Die äther. Lösung fluoresciert blau. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 143°. In Wasser sehr leicht löslich.

3-Chloracetamino-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-zimtsäure-methylester (s. o.) in Benzol beim Erwärmen mit Chloracetylchlorid (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 158; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 122°; löslich in Benzol und Alkohol (E., O.).

3-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der Lösung von 3-Amino-zimtsäure in 1 Mol.-Gew. $10^0/_0$iger Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3230). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 249°. 1 Tl. löst sich in 247 Tln. absol. Alkohol. Schwerer löslich als die 2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure. — $AgC_{16}H_{13}O_3N_2$. Amorpher Niederschlag.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure und absol. Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (P., G., *B.* **28**, 3230). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Essigester und Chloroform.

3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Diäthylamin auf 3-Chloracetamino-zimtsäure-methylester (s. o.) (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 167; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{16}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 165°.

4-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

β-[4-Amino-phenyl]-acrylsäure, 4-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 606) mit Barytwasser und Ferrosulfat (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2061) oder mit wäßr. Ammoniak und Ferrosulfat (GABRIEL, *B.* **15**, 2299). Man verseift 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit alkoh. Natron und behandelt die erhaltene Lösung mit Barytwasser und Ferrosulfat (BERNTHSEN, F. BENDER, *B.* **15**, 1982 Anm. 2). Bei der Reduktion des 4-Nitro-zimtsäure-äthylesters mit Zinn und Salzsäure (G. BENDER, *B.* **14**, 2360; BER., F. BEN.; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 3234). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 175—176° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* **13**, 2066). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Äther (T., O.). — Sehr zersetzlich (T., O.). Gibt bei längerem Erhitzen im Paraffinbade polymeres 4-Amino-styrol (Bd. XII, S. 1188) (BERNTHSEN, F. BENDER, *B.* **15**, 1982). Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 4-Amino-hydrozimtsäure (S. 491) (MIERSCH, *B.* **25**, 2111). Die gleiche Verbindung entsteht bei der elektrolytischen Reduktion der 4-Amino-zimtsäure in alkal. Lösung unter Benutzung einer Quecksilber-Kathode (MARIE, *C. r.* **140**, 1249). 4-Amino-zimtsäure liefert mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 2.ω- oder 3.ω-Dinitro-4-amino-styrol (Bd. XII, S. 1188) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* **229**, 247). Gibt in $20^0/_0$iger Salzsäure mit Natriumnitrit das Diazoniumchlorid $ClN_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2201) (G.) Das salzsaure Salz gibt beim Erhitzen mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade die Chinaldylacrylsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 3262) (v. M., K.). — Bariumsalz. Amorph; in Wasser leicht löslich (T., O.). — $C_9H_9O_2N + HCl$ (bei 100°). Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser (T., O.). — Rhodanwasserstoffsaures Salz $C_9H_9O_2N + CHNS$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 272°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3345). Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung in 4-Thioureido-zimtsäure (S. 523) über (R.).

$HO_2C \cdot HC:HC \cdot$ [Chinolinring] $\cdot CH_3$

Methylester $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch zweistündiges Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 4-Amino-zimtsäure in der zehnfachen Menge Methylalkohol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 159). — Goldbraune Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°. — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$. Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 215°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-zimtsäurehydrochlorid beim Kochen mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* **28**, 1921). Aus 4-Amino-zimtsäure in siedendem Alkohol mittels Chlorwasserstoff (HERRE, *B.* **28**, 593). — Gelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 68—69° (HERRE). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (HERRE).

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{22}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 607) mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* **1907** II, 1131). Aus 4-Amino-zimtsäure-methylester (s. o.) und β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) bei 170—180° (H. F.). Man stellt aus 4-Nitro-zimtsäurechlorid und β-Chlor-äthylalkohol den 4-Nitro-zimtsäure-[β-chlor-äthyl]-ester dar, reduziert diesen in Eisessig mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und erhitzt den dabei erhaltenen 4-Amino-zimtsäure-[β-chlor-äthyl]-ester mit Diäthylamin unter Druck auf 100° (H. F.). — Blaßgelbe Spieße (aus Benzol). F: 89°.

4-Dimethylamino-zimtsäure $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31), Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (WEIL, *M.* **29**, 899). Durch Kochen des 4-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters oder -äthylesters (s. u.) mit konz. alkoh. Kalilauge (W.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 216° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Eisessig, Chloroform und Äther. — Kaliumsalz. Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol).

Methylester $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Essigsäuremethylester und Natrium (WEIL, *M.* **29**, 902). — Lichtgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134—136°. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, löslich in Alkohol und heißem Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Färbt sich beim Stehen an der Luft und beim Trocknen bei 100° dunkler (W.). Gibt mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester (S. 492) (W.; vgl. PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55** [1922], 1772, 1782).

Äthylester $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Essigsäureäthylester und Natrium (WEIL, *M.* **29**, 900). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol + Wasser). F: 74—75°. Kp_{19}: 205—208°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und heißem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Rötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 130° bis 132°.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-zimtsäure-äthylester $C_{24}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Über das Auftreten verschiedener krystallinisch-flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **41**, 2045.

4-Anisalamino-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 4-Amino-zimtsäure-äthylester (s. o.) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 361). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *Ph. Ch.* **57**, 361; *B.* **41**, 2045. Dielektr.-Konstante im festen und in den verschiedenen flüssigen Zuständen: VORLÄNDER, SPECHT, *B.* **40**, 4530.

4-[4-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-zimtsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot O)(CH_3)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Über das Auftreten verschiedener flüssiger und fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *B.* **40**, 1426.

4-Acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-zimtsäure mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2041). — Nadeln oder Blättchen. F: 259—260°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert mit roter rauchender Salpetersäure bei —12° bis —14° 3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure (S. 523), bei mittlerer Temperatur eso-Dinitro-4-acetamino-styrol (Bd. XII, S. 1188).

4-Chloracetamino-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 4-Amino-zimtsäure-methylesters (s. o.) in Benzol-Lösung mit einem geringen Überschuß von Chloracetylchlorid (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 156, 159; vgl. E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 155—156°. Unlöslich in Äther.

4-Acetamino-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über das Auftreten zweier verschiedener krystallinisch-fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419.

4-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 4-Amino-zimtsäure in 1 Mol.-Gew. $10^0/_0$iger Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. 1 Tl. löst sich in 390 Tln. absol. Alkohol. — $AgC_{16}H_{14}O_3N_2$. Amorphes Pulver.

4-Thioureido-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man dampft eine wäßr. Lösung des rhodanwasserstoffsauren Salzes der 4-Amino-zimtsäure (S. 521) zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Minuten auf 100° (ROTHSCHILD, *B.* **23**, 3346). — Schmilzt nicht bei 273°. Unlöslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure und der 10- bis 15-fachen Menge absol. Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3231). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 204°.

4-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von 4-Chloracetamino-zimtsäure-methylester in absol. Alkohol mit Diäthylamin auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 168; E., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Zähes Öl. — $C_{16}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 188—189°.

4-Thionylamino-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NS = OS:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 20 g trocknem salzsaurem 4-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 522) mit 200 g Benzol und 10,5 g Thionylchlorid (HERBE, *B.* **28**, 594). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Ligroin). F: 95°. Kp_{90-100}: 235—240°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

β(?)-Brom-4-dimethylamino-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_2NBr = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CBr:CH\cdot CO_2H(?)$[1]. *B.* Beim Verseifen des β(?)-Brom-4-dimethylamino-zimtsäure-methylesters (s. u.) mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (WEIL, *M.* **29**, 905). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 165°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in heißem Ligroin und Äther, leicht in Methylalkohol, Alkohol, heißem Benzol und Aceton (W.). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Dimethylamino-acetophenon (S. 47) (W.).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2NBr = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CBr:CH\cdot CO_2\cdot CH_3(?)$. *B.* Aus α.β-Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester (S. 492) beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Kalilauge (W., *M.* **29**, 904). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 96°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Äther.

3-Nitro-4-amino-zimtsäure $C_9H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure (s. u.) mit Natronlauge (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2042). Man erhitzt 5 g 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (S. 39) mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,5 g Essigsäureanhydrid 7 Stdn. auf 160—170°; man löst das Reaktionsprodukt in Soda und versetzt die filtrierte Lösung mit Salzsäure (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 94). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 224,5° (G., H.), 218° (C., SP.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (G., H.). — Liefert mit Äthylnitrit unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 3-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 605) (G., H.). Wird von alkal. Zinnoxydullösung in 3.4-Diamino-zimtsäure (S. 524) übergeführt (G., H.).

3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino-zimtsäure in rauchende Salpetersäure bei —12° bis —14°; man fällt die Lösung mit Eis, löst den Niederschlag in Ammoniak, fällt die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2041). — Gelbe Krystalle. F: 261—266°.

---

[1]) Zufolge einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches erschienenen Arbeit von PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55**, 1772 und einer Privatmitteilung von PFEIFFER kommt für diese Verbindung auch die Formulierung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$ in Frage.

Derivate der β-Amino-zimtsäure.

β-Amino-β-phenyl-acrylsäure, β-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Imid der Benzoylessigsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B. β-Amino-zimtsäure-amid $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot NH_2$ als β-Imino-hydrozimtsäure-amid $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Bd. X, S. 679), β-Methylamino-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ als β-Methylimino-hydrozimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. X, S. 679), β-Anilino-zimtsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ als β-Phenylimino-hydrozimtsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 522), β-Benzylamino-zimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5):CH\cdot CN$ als β-Benzylimino-hydrozimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (Bd. XII, S. 1066).

β-Diäthylamino-zimtsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt äquivalente Mengen Diäthylamin und Phenylpropiolsäure-äthylester (Bd. IX, S. 634) 6—8 Stdn. auf 100° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 956). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 188° (R., C.), Kp_{17}: 192—194° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 596; *Bl.* [3] **35**, 1191). D_{19}^{19}: 1,038 (R., C.). — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren äußerst leicht in Diäthylamin und Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) (M., L.).

β-Diäthylamino-zimtsäure-nitril $C_{13}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylpropiolsäure-nitril (Bd. IX, S. 636) und Diäthylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (M., L., *C. r.* **143**, 555; *Bl.* [3] **35**, 1184). — Krystalle (aus Äther). F: 70°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Diäthylamin und ω-Cyan-acetophenon (Bd. X, S. 680).

Derivate der α-Amino-zimtsäure.

α-Amino-β-phenyl-acrylsäure, α-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (Imid der Phenylbrenztraubensäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B. α-Amino-zimtsäure-amid $C_6H_5\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ als α-Imino-hydrozimtsäure-amid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2$ (Bd. X, S. 684), α-Acetamino-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ als α-Acetimino-hydrozimtsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 683), α-Benzamino-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ als α-Benzimino-hydrozimtsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 683), α-Benzamino-zimtsäure-anilid $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ als α-Benzimino-hydrozimtsäure-anilid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 522), α-Phenacetamino-zimtsäure $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ als α-Phenacetimino-hydrozimtsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 683).

3.4-Diamino-zimtsäure.

β-[3.4-Diamino-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Diamino-zimtsäure $C_9H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-4-amino-zimtsäure in eine heiße alkalische Zinnoxydullösung (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2042). — Braungelbe Nadeln. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 167—168°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Das Hydrochlorid bildet schwer lösliche, gelbe Körner.

2. *Aminoderivate der α-Phenyl-acrylsäure (Atropasäure)* $C_9H_8O_2 = CH_2:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 610).

β-Amino-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-aminomethylen-essigsäure, β-Amino-atropasäure $C_9H_9O_2N = H_2N\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $HN:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Imid der Phenyl-formyl-essigsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B. β-Methylamino-α-phenyl-acrylsäure-nitril $CH_3\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ als β-Methylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril $CH_3\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bd. X, S. 690), β-Anilino-α-phenyl-acrylsäure-nitril $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ als β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bd. XII, S. 522), β-m-Toluidino-α-phenyl-acrylsäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ als β-m-Tolylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bd. XII, S. 868), β-p-Toluidino-α-phenyl-acrylsäure-nitril als β-p-Tolylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril (Bd. XII, S. 971), β-[asymm.-m-Xylidino]-α-phenyl-acrylsäure-nitril $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ als β-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-α-phenyl-propionsäure-nitril $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bd. XII, S. 1123), β-[β-Naphthylamino]-α-phenyl-acrylsäure-nitril $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ als β-[β-Naphthylimino]-α-phenyl-propionsäure-nitril $C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (Bd. XII, S. 1303).

β.β'-Imino-bis-[α-phenyl-acrylsäure-nitril], β.β'-Imino-bis-atropasäurenitril, Imino-bis-[α-methylen-benzylcyanid] $C_{18}H_{13}N_3 = NH[CH:C(CN)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Leiten von getrocknetem Ammoniak über geschmolzenes α-Oxymethylen-benzylcyanid (Bd. X, S. 689) bei 160° (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 335). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Eisessig. Löst sich in viel Alkali mit gelber Farbe; durch Säuren tritt wieder Entfärbung ein. — Durch Schmelzen mit Alkalien erfolgt Zerstörung. Durch kochende Salzsäure wird α-Oxymethylen-benzylcyanid zurückgebildet.

β.β'-Methylimino-bis-[α-phenyl-acrylsäure-nitril], β.β'-Methylimino-bis-atropasäurenitril, Methylimino-bis-[α-methylen-benzylcyanid] $C_{19}H_{15}N_3 = CH_3\cdot N[CH:C(CN)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Einleiten von Methylamindampf in geschmolzenes α-Oxymethylen-benzylcyanid (Bd. X, S. 689) (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 338). — Gelbe Nadeln. F: 88—89°.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate der γ-Phenyl-vinylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 612).

α-Amino-γ-phenyl-vinylessigsäure, α-Amino-styrylessigsäure, α-Amino-β-benzal-propionsäure $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Äthyl-5-styryl-hydantoin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\langle{CO\cdot N\cdot C_2H_5 \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3592) mit einer konz. Lösung von 6 g Barythydrat im geschlossenen Rohr auf 100°; man zersetzt das so erhaltene Bariumsalz durch Kohlendioxyd (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 689). — Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 240—250°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

α-Anilino-γ-phenyl-vinylessigsäure, α-Anilino-β-benzal-propionsäure $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von α-Anilino-γ-phenyl-vinylessigsäure-amid mit verd. Salzsäure (PEINE, *B.* **17**, 2116). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin; löslich in Alkalien und Säuren. — $Cu(C_{16}H_{14}O_2N)_2$ (bei 100°). Nadeln.

Amid $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen des Nitrils (s. u.) in konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (P., *B.* **17**, 2116). — Blättchen (aus Wasser). F: 171°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Nitril $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung von α-Oxy-β-benzal-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 309) mit Anilin (PEINE, *B.* **17**, 2115). Man versetzt 35 g 90%ige Blausäure allmählich mit 30 g Cinnamal-anilin (Bd. XII, S. 200) bei 0° (v. MILLER, PLÖCHL, JUNGMANN, *B.* **25**, 2052). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (PEI.), 131° (v. M., PL., J.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (PEI.).

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-γ-phenyl-vinylessigsäure-nitril, α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-β-benzal-propionsäure-nitril $C_{20}H_{15}N_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Cl)\cdot CN$. *B.* Aus N-Cinnamal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 155—156°.

α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-γ-phenyl-vinylessigsäure-nitril, α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-β-benzal-propionsäure-nitril $C_{20}H_{15}N_2Br = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Br)\cdot CN$. *B.* Aus N-Cinnamal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) und Blausäure (M., *Soc.* **77**, 1217). — Blättchen (aus Benzol). F: 142—143°.

α-p-Anisidino-γ-phenyl-vinylessigsäure-nitril, α-p-Anisidino-β-benzal-propionsäure-nitril $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Stehen von Cinnamal-p-anisidin mit annähernd wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2057). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol.

α-Ureido-γ-phenyl-vinylessigsäure, α-Ureido-β-benzal-propionsäure, C-Styryl-hydantoinsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 5-Styryl-hydantoin $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\langle{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3592) mit Barytwasser [3/4 Mol.-Gew. $Ba(OH)_2$]; man leitet dann Kohlendioxyd ein, filtriert und fällt aus dem etwas eingeengten Filtrat die C-Styryl-hydantoinsäure durch Essigsäure (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 692). Wird leichter erhalten durch Kochen des Amids (S. 526) mit 1 Mol.-Gew.

Natron (P., Sp.). — Blättchen (aus Wasser). F: 185°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 5-Styryl-hydantoin. — $AgC_{11}H_{11}O_3N_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst 1 Tl. des Nitrils (s. u.) bei 0° in 10 Tln. konz. Schwefelsäure und gießt nach 24 Stdn. auf 50 Tle. Eis (P., Sp., *B.* **22**, 692). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—220°. Liefert mit verd. Säuren 5-Styryl-hydantoin.

Nitril $C_{11}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CN$. *B.* Bei langsamem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α-Oxy-β-benzal-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 309) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 96°; sobald die Masse ganz erstarrt ist, wird sie aus Alkohol umkrystallisiert (Pinner, Lifschütz, *B.* **20**, 2353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich unter Zersetzung bei längerem Kochen mit Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in 5-Styryl-hydantoin umgewandelt.

α-p-Anisidino-γ-[3-nitro-phenyl]-vinylessigsäure-nitril, α-p-Anisidino-β-[3-nitro-benzal]-propionsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Stehen von [3-Nitro-cinnamal]-p-anisidin mit konz. Blausäure (v. Miller, Plöchl, Rohde, *B.* **25**, 2057). — Blättchen. F: 106°.

2. ***Aminoderivat der γ-Phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 614).

β-Amino-γ-phenyl-crotonsäure-nitril $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-buttersäure-nitril $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$, Bd. X, S. 699.

3. ***Aminoderivat der β-Phenyl-crotonsäure (β-Methyl-zimtsäure)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 614).

β-[4-Amino-phenyl]-crotonsäure, 4-Amino-β-methyl-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-β-methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 615) mit Schwefelammonium (Schroeter, *B.* **40**, 1595). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125° (Zers.).

4. ***Aminoderivate der β-Phenyl-methacrylsäure (α-Methyl-zimtsäure)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 615).

β-[3-Amino-phenyl]-methacrylsäure, α-[3-Amino-benzal]-propionsäure, 3-Amino-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-α-methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) mit Ferrosulfat und Ammoniak (v. Miller, Rohde, *B.* **23**, 1900). — Nadeln. F: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 190—191°.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-äthylester $C_{21}H_{23}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation des nicht näher beschriebenen 4-Amino-α-methyl-zimtsäure-äthylesters mit 4-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) (Vorländer, *B.* **41**, 2037). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *B.* **41**, 2046. Brechungsexponenten dieser Formen: Dorn, Lohmann, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 533.

β-Amino-α-methyl-zimtsäure-nitril $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α-methyl-hydrozimtsäure-nitril (β-Imino-α-methyl-β-phenyl-propionsäure-nitril) $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$, Bd. X, S. 701.

5. ***Aminoderivate der β-m-Tolyl-acrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 617)

β-[3-Aminomethyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Aminomethyl-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert Zimtsäure mit N-Methylol-chloracetamid (vgl. den folgenden Artikel) und kocht das mit Benzol ausgekochte Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Salzsäure; man dampft stark ein, entfernt die abgespaltene Chloressigsäure mit Äther, kocht das verbleibende Gemenge der salzsauren Salze von 3- und 4-[Amino-methyl]-zimtsäure in wäßr. Lösung mit Tierkohle und engt die Flüssigkeit dann stark ein; es scheidet sich salzsaure 4-Aminomethyl-zimtsäure ab; man dunstet das Filtrat zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand wiederholt mit siedendem Eisessig; die abgekühlte Lösung liefert beim Eindunsten über Ätzkali und Schwefelsäure salzsaure 3-Aminomethyl-zimtsäure. Zur Gewinnung der freien Säure dampft man die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak auf dem Wasserbade ein und entfernt den gebildeten Salmiak durch Ausziehen mit Wasser (Einhorn, Göttler, *B.* **42**, 4845). — Prismatische Nädelchen (aus Methylalkohol oder verd. Äthylalkohol). Färbt sich bei 200° dunkel und schmilzt bei 243—244° unter Zersetzung. — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$. Quadratische Blättchen (aus Eisessig), Rhomboide (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in Eisessig, konz. Salzsäure, Wasser und Alkohol.

3-[Chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) aus Zimtsäure in konz. Schwefelsäure und N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) bei höchstens 50°; man fällt mit Wasser und entzieht dem getrockneten Rohprodukt mit Benzol unveränderte Zimtsäure, löst dann in viel kochendem Aceton und läßt stehen; es scheidet sich zunächst 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure ab; durch Eindampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes bei gelinder Wärme mit Aceton erhält man 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in Lösung, während noch etwas 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure ungelöst bleibt (Ei., G., *B.* **42**, 4842). — Kugelige Aggregate (aus verd. Alkohol). F: 152—155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol.

4 oder 5-Nitro-3-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Nitrierung von 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben der 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) (Ei., G., *B.* **42**, 4840, 4849). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 220°. — Gibt bei der Oxydation in wäßr. Sodalösung mit 6%iger Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 58).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (Ei., G., *B.* **42**, 4849). — Prismen (aus Alkohol). F: 148—150°.

2 oder 6-Nitro-3-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Nitrierung von 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben der 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (Ei., G., *B.* **42**, 4849). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol und Methylalkohol). F: 198°. — Gibt bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat unter Kühlung in Gegenwart von Benzol 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 58).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (Ei., G., *B.* **42**, 4850). — Blättchen (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.).

6. ***Aminoderivate der β-p-Tolyl-acrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 617).

β-[4-Aminomethyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Aminomethyl-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit Salzsäure (Einhorn, Göttler, *B.* **42**, 4838, 4844). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 320°. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung Terephthalsäure. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 295—296° (Zers.). Schwer löslich in verd. Salzsäure. Gibt mit salpetriger Säure beim Erwärmen 4-Oxymethyl-zimtsäure (Bd. X, S. 312).

4-[Chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. o.). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 210°; leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Methylalkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther, Essigester, Benzol (Ei., G., *B.* **42**, 4842).

Methylester $C_{13}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in konz. Schwefelsäure mit absol. Methylalkohol (Ei., G., *B.* **42**, 4843). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96—97°.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Stehen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in konz. Schwefelsäure mit absol. Alkohol (Ei., G., *B.* **42**, 4842). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

4-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino-methyl]-zimtsäure $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) beim Eindunsten mit Bromwasserstoffsäure (Ei., G., *B.* **42**, 4843). — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol). F: 211—212°.

Äthylester $C_{18}H_{26}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure-äthylester (s. o.) mit Diäthylamin in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (Ei., G., *B.* **42**, 4843). — Öl. — Pikrat $C_{18}H_{26}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, ziemlich schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther.

3-Nitro-4-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. o.) mit

rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben viel 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) (EI., G., *B.* **42**, 4838, 4848). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (EI., G., *B.* **42**, 4848). — Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

2-Nitro-4-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Als Hauptprodukt aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (S. 527) mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff unter Kühlung, neben 3-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (S. 527) (EI., G., *B.* **42**, 4838, 4846). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 224—225°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol. — Gibt in Sodalösung bei Gegenwart von Benzol mit 6%iger Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 59).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (EI., G., *B.* **42**, 4846). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

β-Amino-4-methyl-zimtsäure-nitril $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-4-methyl-hydrozimtsäure-nitril (β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$, Bd. X, S. 704.

7. ***Aminoderivate der 4-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 618).

2-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure, 4-Isopropenyl-anthranilsäure[1]) $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (S. 625) mit verd. Salzsäure; man verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Natriumacetat (WIDMAN, *B.* **19**, 272). — Musivgoldähnliche Blätter (aus verd. Alkohol). F: 165°. — Liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 122° schmelzende, in Ammoniak unlösliche Verbindung.

CO_2H · NH_2 · $CH_3 \cdot C:CH_2$

3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_2N$, Formel I. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 42 g krystall. Ferrosulfat in eine heiße ammoniakalische Lösung von 5 g 3-Nitro-4-isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 619); man fällt die Lösung mit Essigsäure (W., *B.* **16**, 2573). Entsteht auch beim Kochen von 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (S. 626) mit Salzsäure (W., *B.* **16**, 2573). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93—94°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin (W., *B.* **16**, 2573). — Liefert mit salpetriger Säure 4-Methyl-cinnolin-carbonsäure-(7) (Formel II) (Syst. No. 3647) (W., *B.* **17**, 723). — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$ (im Exsiccator getrocknet). Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., *B.* **16**, 2574). — Acetat $C_{10}H_{11}O_2N + C_2H_4O_2 + aq$. Prismen (aus Äther). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 160°; verliert das Krystallwasser rasch beim Liegen an der Luft (W., *B.* **16**, 2574).

I. CO_2H · NH_2 · $CH_3 \cdot C:CH_2$ II. $HO_2C \cdot$ $C(CH_3)$:CH · N:N

3-Formamino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit überschüssiger Ameisensäure (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 66). — Tafeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Aufkochen mit Salzsäure.

3-Acetamino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{12}H_{13}O_3N = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., *B.* **16**, 2575). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210—212°; sehr leicht löslich in Alkohol (W., *B.* **16**, 2575). — Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure teilweise in die Trimethylbenzometoxazin-carbonsäure (Methylcumazonsäure) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4308) um (W., *B.* **16**, 2576).

$HO_2C \cdot$ $C(CH_3)_2$—O · N=C·CH_3

3-Diacetylamino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{14}H_{15}O_4N = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_3[N(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (W., *B.* **16**, 2575). — F: 215—216°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3-Propionylamino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{13}H_{15}O_3N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Propionsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 69). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Benzamino-4-isopropenyl-benzoesäure $C_{17}H_{15}O_3N = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure und Benzoylchlorid (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 70). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol.

8. ***Aminoderivat der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 619).

trans-2-[x-Amino-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{11}O_2N = H_2C\langle{CH\cdot CO_2H \atop CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von trans-2-[x-Nitro-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 620) mit Ferrosulfat und Ammoniak (BUCHNER, GERONIMUS, *B.* **36**, 3786). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in alkalischer und schließlich in saurer Lösung inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 723). — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 173—185°.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 620). Vgl. auch No. 2.

β-Amino-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Amino-β-styryl-propionsäure, β-Amino-γ-benzal-buttersäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der höherschmelzenden Form der Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638) bei 240-stdg. Kochen mit methylalkoholischem Hydroxylamin (POSNER, ROHDE, *B.* **42**, 2789). Entsteht bequemer aus Cinnamalessigsäure-methylester bei 30-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Hydroxylaminlösung (P., R.). — Farblose Blättchen (aus viel Wasser). F: 238° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Säuren. — $AgC_{11}H_{12}O_2N$. Weißer Niederschlag. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Nädelchen. F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Benzamino-β-styryl-propionsäure $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man reibt β-Amino-β-styryl-propionsäure (s. o.) mit Wasser an und schüttelt in Gegenwart von starker Natronlauge mit Benzoylchlorid (P., R., *B.* **42**, 2790). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 205°; löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin; unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (P., R., *B.* **42**, 2790). — Liefert mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Kälte Benzoesäure und Benzoyl-asparaginsäure (Bd. IX, S. 258) (P., R., *B.* **42**, 2792; **43** [1910], 2665).

Methylester $C_{19}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β-Benzamino-β-styryl-propionsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (P., R., *B.* **42**, 2791). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 142—145°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, Ligroin, Wasser.

β-Ureido-β-styryl-propionsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-styryl-propionsäure und Kaliumcyanat durch Erhitzen in wäßr. Lösung (P., R., *B.* **42**, 2791). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 187° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin; leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das 2.6-Dioxo-4-styryl-pyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3592).

2. ***Aminoderivate von δ-Phenyl-butylen-α-carbonsäuren*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_4H_6\cdot CO_2H$ ***mit ungewisser Lage der Doppelbindung.*** Vgl. auch No. 1.

δ-[2-Amino-phenyl]-β oder γ-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-tägigem Behandeln einer Lösung von β-[2-amino-styryl]-acrylsaurem Alkali in 50 Tln. Wasser mit 5%ig. Natriumamalgam, wobei die Lösung durch Schwefelsäure annähernd neutral zu halten ist (DIEHL, EINHORN, *B.* **20**, 378). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird über Schwefelsäure wasserfrei. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 59°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; scheidet sich aus ihnen meist ölig aus. Die äther. Lösung fluoresciert grün. — Bei Behandlung mit Brom in Chloroform entsteht β.γ- oder γ.δ-Dibrom-δ-[x.x-dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure (S. 515).

α-Benzamino-δ-phenyl-β oder γ-butylen-α-carbonsäure $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Cinnamalhippursäure (Bd. X, S. 731) mit Aluminiumamalgam in alkal. Lösung (ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3503). — Blättchen. F: 184°. — Spaltet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sofort Benzaldehyd ab.

3. ***Aminoderivat der α-Phenyl-α-butylen-β-carbonsäure (α-Äthyl-zimtsäure)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 623).

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-äthyl-zimtsäure-äthylester $C_{22}H_{25}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation des nicht näher beschriebenen 4-Amino-α-äthyl-zimtsäure-äthylesters mit 4-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) (VORLÄNDER, *B.* **41**, 2037). — Über Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *B.* **41**, 2046. Brechungsexponenten dieser Formen: DORN, LOHMANN, *Ann. d. Physik* [4] **29**, 533.

4. ***Aminoderivat der β-p-Tolyl-methacrylsäure (4.α-Dimethyl-zimtsäure)*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Amino-4.α-dimethyl-zimtsäure-nitril $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-β-p-tolyl-isobuttersäure-nitril $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$, Bd. X, S. 713.

5. ***Aminoderivate der 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 625).

8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_{13}O_2N$, Formel I. *B.* Durch Kochen einer alkal. Lösung von Naphthostyril (Formel II) (Syst. No. 3186) mit 3%igem Natriumamalgam, bis eine Probe der angesäuerten Flüssigkeit Kaliumpermanganat nicht mehr sofort entfärbt (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4222). — Schuppen (aus Alkohol). F: 160—161° (Zers.). — Natriumsalz. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. — $2\,AgC_{11}H_{12}O_2N + AgNO_3$. Weißer Niederschlag.

I. (NH_2; $CH(CO_2H) \cdot CH_2$; CH_2——CH_2) II. (HN CO)

Methylester $C_{12}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) mit Chlorwasserstoff (SCH., R., *B.* **35**, 4223). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54°. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln.

8-Acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Neben N-Acetyl-tetrahydronaphthostyril (Syst. No. 3184) durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) mit Essigsäureanhydrid und Eingießen der Flüssigkeit in Wasser (SCH., R., *B.* **35**, 4224). — Krystalle. F: 181—182°.

4. Aminoderivate der β-[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 629).

β-[2-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 7,5 Tln. krystallisiertem Ferrosulfat in eine Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629) in überschüssigem verd. Ammoniak; man erwärmt einige Zeit und fällt dann die filtrierte Lösung mit Essigsäure (WIDMAN, *B.* **19**, 262). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther; die ammoniakalische Lösung fluoresciert grünblau (W., *B.* **19**, 262). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und Behandeln des Reduktionsproduktes mit Salzsäure in 2-Oxo-7-isopropyl-chinolintetrahydrid (Syst. No. 3183) überführen (W., *B.* **19**, 2771). Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in 2-Oxy-7-isopropyl-chinolin (Syst. No. 3114) über (W., *B.* **19**, 264). — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum ein Molekül Wasser; schwer löslich in Wasser (W., *B.* **19**, 263).

($CH:CH \cdot CO_2H$; $\cdot NH_2$; $CH(CH_3)_2$)

Monoacetylderivat $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure und der halben Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid (W., *B.* **19**, 263). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

β-[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure $C_{12}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 39 g krystallisiertem Ferrosulfat in eine Lösung von 5 g 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629) in 250 g Wasser und überschüssigem Ammoniak; man fällt die filtrierte Lösung mit Essigsäure (W., *B.* **19**, 415). — Durchsichtige sechseckige Tafeln (aus Äther). F: 165°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. $2C_{12}H_{15}O_2N + H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

$CH:CH\cdot CO_2H$ / C_6H_3 / $\cdot NH_2$ / $CH(CH_3)_2$

Monoacetylderivat $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenreiben von 2 Tln. 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid (W., *B.* **19**, 416). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (W., *B.* **19**, 417). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

α-Benzamino-4-isopropyl-zimtsäure, Cuminalhippursäure $C_{19}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-4-isopropyl-hydrozimtsäure (α-Benzimino-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure) $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 718.

e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Aminoderivate der Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 633).

2-Amino-phenylpropiolsäure $C_9H_7O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitrophenylpropiolsäure (Bd. IX, S. 636) in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (Baeyer, Bloem, *B.* **15**, 2147). — *Darst.* Man trägt eine ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 2-Nitrophenylpropiolsäure allmählich in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Tln. Ferrosulfat ein, läßt 1—2 Stdn. stehen und übersättigt dann die filtrierte Lösung schwach mit Salzsäure (v. Richter, *B.* **16**, 679). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen bei 123°, bei raschem Erhitzen zwischen 128—130° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von wenig 2-Amino-phenylacetylen (Bd. XII, S. 1210) (Bae., Bl.). Fast unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Äther; wird von heißem Alkohol leicht gelöst, fällt aber nicht beim Erkalten aus und wird auch nicht durch Wasser niedergeschlagen, sondern scheidet sich erst beim Verdunsten der alkoh. Lösung rot und verharzt aus (Bae., Bl.). Kocht man die Säure kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung fuchsinrot; überschüssige Salzsäure zerstört die Färbung; durch Alkali wird sie wieder hergestellt (Bae., Bl.). — 2-Amino-phenylpropiolsäure läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Erwärmen der entstandenen Diazoniumchloridlösung auf 70° in 4-Oxy-cinnolin-carbonsäure-(3) $C_6H_4\langle{C(OH):C\cdot CO_2H \atop N=\!=N}$ (Syst. No. 3690) überführen (v. R.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und 2-Amino-acetophenon (S. 41) (Bae., Bl.). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Chlor-2-oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (Friedländer, Ostermaier, *B.* **15**, 337; Bae., Bl.). Analog entsteht mit verd. Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-oxy-chinolin, mit verd. Jodwasserstoffsäure 4-Jod-2-oxy-chinolin (Bae., Bl.). Beim Erhitzen von 2-Amino-phenylpropiolsäure mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137); beim Erhitzen auf 220° erhält man eine Sulfonsäure dieser Verbindung (Syst. No. 3380) (Bae., Bl.). — Hydrochlorid. Prismen. Wird durch Wasser dissoziiert (Bae., Bl.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 2-Amino-phenylpropiolsäure (Baeyer, Bloem, *B.* **15**, 2148). — Gelbliche Nadeln (aus kaltem Alkohol). F: 55°.

2-Formamino-phenylpropiolsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer absolut-ätherischen Lösung von 2-Amino-phenylpropiolsäure-äthylester und wasserfreier Ameisensäure; als Nebenprodukt entsteht eine bei 209—210° schmelzende Verbindung (Camps, *B.* **34**, 2713; *H.* **33**, 406). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°; leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin (C.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (C.; vgl. Späth, *M.* **42** [1921], 91).

2-Acetamino-phenylpropiolsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des 2-Amino-phenylpropiolsäure-äthylesters mit der 6—8-fachen Menge Essigsäureanhydrid (CAMPS, *B.* **34**, 2716). — Nadeln. F: 124°. Leicht löslich, außer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) und 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3341), neben einer bei 228° schmelzenden Verbindung.

2. Aminoderivat der Inden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_8O_2 = C_9H_7\cdot CO_2H$.

2-Amino-inden-carbonsäure-(1)[1] $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C(CO_2H)}>C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1), Bd. X, S. 729.

3. Aminoderivate der δ-Phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 638).

δ-[2-Amino-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-[2-Amino-styryl]-acrylsäure, 2-Amino-cinnamalessigsäure $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2,19 Tln. β-[2-Nitro-styryl]-acrylsäure (Bd. IX, S. 641) in verd. Ammoniak mit einer Lösung von 16,68 Tln. reinem krystallisiertem Ferrosulfat, schüttelt bei Luftabschluß 1/4 Stde. und dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei die freie Aminosäure auskrystallisiert (DIEHL, EINHORN, *B.* **18**, 2332). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 176,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Die äther. Lösung fluoresciert stark grün. — Die Verbindungen mit Säuren sind farblos, die mit Basen intensiv gelb.

Monoacetylderivat $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-[2-Amino-styryl]-acrylsäure mit Essigsäureanhydrid (D., EI., *B.* **18**, 2333). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 253°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

δ-[4-Amino-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure, 4-Amino-cinnamalessigsäure $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

a) α-Form. *B.* Durch Reduktion der β-[4-Nitro-styryl]-acrylsäure (Bd. IX, S. 641) mit der berechneten Menge Ferrosulfat in überschüssigem Ammoniak; man säuert die ammoniakalische Lösung nach dem Filtrieren mit Essigsäure schwach an (FECHT, *B.* **40**, 3892, 3899). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Löst sich in Essigsäure oder alkoh. Salzsäure blutrot, in wäßr. Mineralsäure hellgelb. Geht beim Kochen in wäßr. Emulsion mit salzsaurem Hydroxylamin in die β-Form über. — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Fällt beim Versetzen der essigsauren Lösung der α-Form mit Salzsäure aus. Weinrote Krystalle. Schmilzt bei ca. 260° unter Zersetzung. In Wasser tiefrot löslich. Versetzt man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so fällt das farblose Salz der β-Form $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + 2H_2O$ aus.

b) β-Form. *B.* Aus der α-Form durch Kochen in wäßr. Suspension mit salzsaurem Hydroxylamin (F., *B.* **40**, 3892, 3899). — Leuchtend gelb. Schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung. Löst sich in Essigsäure oder in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe. — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Durch Übersättigen der ammoniakalischen Lösung der β-Form mit Salzsäure unter Kühlung. Farblos. Zersetzt sich zwischen 250 und 260°. — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + 2H_2O$. *B.* Man säuert die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes der α-Form mit Essigsäure schwach an und versetzt mit salzsaurem Hydroxylamin oder salzsaurem Semicarbazid. Farblose Krystalle. Wird im Vakuum bei 80° wasserfrei. — $C_{11}H_{11}O_2N + HNO_3$. *B.* Bei Zusatz von Aminoguanidin-nitrat zu der Lösung der α-Form in Essigsäure. Farblos.

β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure-methylester, 4-Amino-cinnamalessigsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Beim Übergießen der α-Form der β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure mit äther. Diazomethanlösung (F., *B.* **40**, 3900). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 145—146°. — Hydrochlorid. Blaurote Nadeln.

b) β-Form. *B.* Beim Übergießen der β-Form der β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure mit äther. Diazomethanlösung (F., *B.* **40**, 3900). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 145—146°. — Hydrochlorid. Farblos.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Inden" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

β-[4-Dimethylamino-styryl]-acrylsäure-methylester, 4-Dimethylamino-cinnamalessigsäure-methylester $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der α-Form der β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure durch Schütteln mit Methyljodid in Äther, Freimachen der Base aus dem jodwasserstoffsauren Salz mit Soda und abermaliges Behandeln mit Methyljodid (F., *B.* **40**, 3901). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 142°. — Die Salze sind rot.

β-[4-Acetamino-styryl]-acrylsäure, 4-Acetamino-cinnamalessigsäure $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus der α-Form oder der β-Form der β-[4-Amino-styryl]-acrylsäure durch Essigsäureanhydrid (F., *B.* **40**, 3893, 3900). — Fast farblos. F: ca. 265° (Zers.).

α-Benzamino-β-styryl-acrylsäure, Cinnamalhippursäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-β-styryl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. X, S. 731.

f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. *Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(1) (α-Naphthoesäure)* $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 647).

4-Amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben α-Naphthylamin durch Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 652) mit Ferrosulfat und Natronlauge oder mit Schwefelammonium (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1842). Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) durch Barytwasser (F., W.). — Nädelchen (aus Wasser). F: 177°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. — Zerfällt mit Salzsäure schon bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, in Kohlendioxyd und α-Naphthylamin.

CO_2H / NH_2

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1)-amid mit Zinnchlorür und Salzsäure (F., W., *B.* **28**, 1842). — Nadeln. F: 175° (Zers.). Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Ligroin und heißem Wasser.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1)-nitril mit Zinnchlorür und Salzsäure (F., W., *B.* **28**, 1840). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform und Alkohol.

4-Dimethylamino-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) mit 1 Mol.-Gew. Phosgen im geschlossenen Rohr auf 60—70° und Übersättigen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* **21**, 3126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—165°. Löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren. — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

4-Diäthylamino-naphthoesäure-(1) $C_{15}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Diäthyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1223) mit 1 Mol.-Gew. Phosgen im geschlossenen Rohr auf 60—70° und Übersättigen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (F., W., *B.* **21**, 3130). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166°. — $2C_{15}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4-Acetamino-naphthoesäure-(1)-nitril $C_{13}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 189,5° (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, *B.* **28**, 1840).

5-Amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 652) mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 244). Beim Kochen von 5-Amino-naphthoesäure-(1)-nitril mit 66%iger Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289; CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 611). — Nadeln (aus Alkohol), die sich allmählich violett färben. F: 211—212° (E.), 210° (C. & Co.). Sehr wenig löslich in Äther, mehr in Eisessig und Alkohol (E.). — Beim Einleiten von Chlor in eine heiße eisessigsaure mit etwas Jod versetzte Lösung entsteht x.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) (Bd. X, S. 828) (E.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln (E.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°; schwer löslich in kaltem Wasser (E.). — $2C_{11}H_9O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (E.). — $C_{11}H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°; sehr leicht löslich in Alkohol (E.).

CO_2H / H_2N

Nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 611; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (C. & Co.), 137° (F., H., S.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol (C. & Co.).

5-Acetamino-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-naphthoesäure-(1) mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur (EKSTRAND, *Öf. Sv.* **1889**, 616; vgl. auch *J. pr.* [2] **38**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 296°.

8-Nitro-5-acetamino-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Suspension von 5-Acetamino-naphthoesäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 247; *Öf. Sv.* **1889**, 616). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 262° unter Aufblähen. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol. — $Ca(C_{13}H_9O_5N_2)_2 + 6H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Nitro-5-acetamino-naphthoesäure-(1) beim Erwärmen mit Äthyljodid (E., *Öf. Sv.* **1889**, 617). — Nadeln. F: 173°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

I. H_2N CO_2H II. HN—CO

8-Amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_2N$, Formel I. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat; man filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 159). Beim Kochen von Naphthostyril (Formel II) (Syst. No. 3186) mit Natronlauge; man läßt erkalten und versetzt mit Salzsäure (BAMBERGER, PHILIP, *B.* **20**, 243). Scheint — aber nur in minimalen Mengen — bei Einw. von Alkalihypobromit auf Naphthalsäureimid (Syst. No. 3224) in der Wärme zu entstehen (FRANCESCONI, RECCHI, *R. A. L.* [5] **10** II, 93). — Nadeln. — Läßt sich durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren und nachfolgender Verseifung der entstandenen 8-Cyan-naphthoesäure-(1) mit Kalilauge in Naphthalsäure (Bd. IX, S. 918) überführen (B., PH.). Geht beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser in Naphthostyril über (E.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 9^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E.). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von Naphthostyril (E.).

8-[Carboxymethyl-amino]-naphthoesäure-(1), {[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-amino}-essigsäure, N-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-glycin $C_{13}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht durch 8—10-stdg. Kochen von Naphthostyril-N-essigsäureäthylester $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3186) mit 4 Mol.-Gew. 10%iger Natriumäthylatlösung (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4221). — $Na_2C_{13}H_9O_4N$. Weiße Masse. Liefert bei der Zerlegung mit Säuren Naphthostyril-N-essigsäure. — $Ag_2C_{13}H_9O_4N$. Gallertartiger Niederschlag. Reagiert mit Methyljodid unter Abscheidung von AgI und Bildung alkaliunlöslicher Öle.

8-[α-Carboxy-benzylamino]-naphthoesäure-(1), α-{[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-amino}-phenylessigsäure $C_{19}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht durch längeres Kochen des Naphthostyril-N-phenylessigsäure-äthylesters (Syst. No. 3186) mit Natriumäthylatlösung (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4222). — $Na_2C_{19}H_{13}O_4N$. Krystallwarzen. Liefert bei der Zerlegung mit Säuren Naphthostyril-N-phenylessigsäure.

8-Chlor-x-amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2NCl = H_2N\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 654) in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 210° zu schmelzen, ist aber erst bei 285° vollständig geschmolzen.

5-Nitro-x-amino-naphthoesäure-(1) oder x-Nitro-5-amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 271). — Nadeln. Schmilzt gegen 110°.

5.x-Diamino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5.x-Dinitro-naphthoesäure-(1) mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 271). — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 250°.

2. *Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(2) (β-Naphthoesäure)* $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 656).

3-Amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben β-Naphthol und β-Naphthylamin bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit 6 Tln. 35%igem Ammoniak auf 260—280° (MÖHLAU, *B.* **28**, 3096). — Gelbe (vgl. dazu M., *B.* **28**, 3101) Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 214°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (M., *B.* **28**, 3097). — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge in 3-Oxy-naphthoesäure-(2) zurückverwandelt (M., *B.* **28**, 3097). — Salze. M., *B.* **28**, 3097. — $NaC_{11}H_8O_2N$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Fe(C_{11}H_8O_2N)_3$. Goldgelbe Blättchen.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, *B.* **28**, 3098). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—115,5°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-Anilino-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Anilid und [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Bd. XII, S. 505) bei 8—10-stdg. Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Anilin; man gießt das heiße Produkt in verd. Salzsäure und kocht auf; den Niederschlag behandelt man mit Alkohol, wobei [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid ungelöst bleibt, und versetzt die alkoh. Lösung mit Wasser; dem entstandenen Niederschlag entzieht Soda die 3-Anilino-naphthoesäure-(2), während das Anilid im Rückstande bleibt (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2741). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235° bis 237°. Sublimiert unzersetzt. — Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200—220° entsteht Benzoacridon $C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3190). — $NaC_{17}H_{12}O_2N + 1^1/_2H_2O$. Nadeln.

Anilid $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln oder Stäbchen (aus Eisessig). F: 168—169,5° (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2743).

3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2) $C_{18}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Neben [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-p-anisidid (Bd. XIII, S. 494) und 3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2)-p-anisidid (s. u.) bei 6—8-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. p-Anisidin im Ölbade auf 200—205° (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 15). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 240°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° das Oxy-benzoacridon $C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>C_6H_3 \cdot OH$ (Syst. No. 3239). — $NaC_{18}H_{14}O_3N$ (bei 105°). Gelbe Nadeln.

3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2)-p-anisidid $C_{25}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2) (s. o.) mit p-Anisidin (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 17). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Grünliche Tafeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol.

Chinon-{[3-carboxy-naphthyl-(2)]-imid}-oxim bezw. **3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2)** $C_{17}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot N{:}C_6H_4{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ bezw. $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von 3-Phenylnitrosamino-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 23). — Dunkelroter Niederschlag. Schmilzt nicht bei 360°. Schwer löslich außer in Alkohol und Eisessig. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung erhält man 3-[4-Amino-anilino]-naphthoesäure-(2) (s. u.).

3-Acetamino-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MÖHLAU, *B.* **28**, 3098). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 238°.

3-Acetylanilino-naphthoesäure-(2) $C_{19}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 3-Anilino-naphthoesäure-(2) (SCHÖPFF, *B.* **26**, 2595). — Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 225—227°.

3-[4-Amino-anilino]-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2) (s. o.) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 23). — Grüner Niederschlag. F: 185°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, besser in Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° entsteht das Amino-benzoacridon nebenstehender Formel (Syst. No. 3427).

3-Phenylnitrosamino-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Anilino-naphthoesäure-(2) in alkoh. Lösung mit Äthylnitrit und Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 22). Man gibt zu 3-Anilino-naphthoesäure-(2) in Sodalösung Kaliumnitrit und trägt das Gemisch in verd. Salzsäure unter Eiskühlung ein (W.). —

Rötliche würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Gibt beim Übergießen mit alkoh. Salzsäure 3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2) (S. 535).

5-Amino-naphtoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 663) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 280). Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612). — Blättchen (aus Alkohol). F: 232° (E.), 228° (C. & Co.). Sublimiert in farblosen Nadeln (E.). Unlöslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol (C. & Co.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser (E.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$ (bei 130°). Nadeln (E.). — $C_{11}H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln (E.). — $2C_{11}H_9O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (E.).

$\cdot CO_2H$ / H_2N

Nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 611). — Gelbe Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Ziemlich löslich in Wasser.

5-Acetamino-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei gelindem Kochen von 5-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 281). — Tafeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 291°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

7-Amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289). — Farblose Nadeln (F., H., SP.). F: 240° (C. & Co.), 245° (F., H., SP.). Leicht löslich in heißem Ammoniak (F., H., SP.). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co.). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co.).

$H_2N\cdot$ $\cdot CO_2H$

Nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 611) oder mit Kaliumferrocyanid (C. & Co; F., H., SP., *C.* **1899** I, 289). — Gelbe Blättchen. F: 186° (C. & Co.), 170—171° (F., H., SP.). Ziemlich schwer löslich in Äther, etwas leichter in siedendem Alkohol und Benzol (C. & Co.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C. & Co.).

8-Amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der 8-Nitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 664) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 295). Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (C. & Co.), 219° (E.). Leicht löslich in Alkohol (E.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalkhydrat α-Naphthylamin (E.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Braunrote Tafeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (E.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$. Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 260°; sehr leicht löslich in Wasser (E.).

H_2N / $\cdot CO_2H$

Nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 611) oder mit Kaliumferrocyanid (C. & Co.; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289). — Grünlichgelbe Blättchen. F: 133° (C. & Co.), 117° (F., H., SP.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol; die Salze sind in Wasser leicht löslich (C. & Co.).

8-Acetamino-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Man durchfeuchtet 8-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 296). — Farblose (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* **4**, 612) Nadeln (aus Alkohol). F: 258°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (E.; C. & Co.).

8-Diacetylamino-naphthoesäure-(2) $C_{15}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Beim gelinden Sieden von 8-Amino-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, neben der Monoacetylverbindung (E., *J. pr.* [2] **42**, 297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. In Alkohol löslicher als das Monoacetylderivat, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid.

x-Nitro-8-acetamino-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer konzentrierten eisessigsauren Lösung von 8-Acetamino-naphthoesäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 297). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 270°.

x-Amino-naphthoesäure-(2) (?) [1]) $C_{11}H_9O_2N = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion der x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *B.* **18**, 1206; *J. pr.* [2] **43**, 410). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in Alkohol.

8-Nitro-x-amino-naphthoesäure-(2) oder x-Nitro-8-amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischer Lösung von 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) mit Schwefelwasserstoff (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 301). — Nadeln. F: 235°. — $C_{11}H_8O_4N_2 + HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 285°.

1.3-Diamino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure (Bd. X, S. 866) in kalte konzentrierte Schwefelsäure (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 14). Beim Kochen des 1.3-Diamino-naphthoesäure-(2)-äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1921). — Farblose Nadeln (aus 60° warmem Wasser). F: 85° (Zers.) (A., TH.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.3-Diamino-naphthalin (Bd. XIII, S. 200) (A., TH.). — $KC_{11}H_9O_2N_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (A., TH.).

[Formel: NH_2, $\cdot CO_2H$, $\cdot NH_2$]

Methylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-methylester mittels gekühlter konzentrierter Schwefelsäure (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 11). — Gelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 119°. — $C_{12}H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Weiße Nadeln.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, 867) beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1920). Aus β-Imino-β-o-tolyl-α-cyan-propionsäure-äthylester (Bd. X, S. 868) und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 587). — Goldgelbe Platten (aus Äther). F: 108°; wird sehr leicht oxydiert (A., TH.). — $C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln (aus Salzsäure) (A., TH.). — $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Farblose Platten (aus Wasser). Wird an der Luft und in heißem Wasser gelb; die gelbe Farbe verschwindet beim Erkalten (A., TH.).

1.4-Diamino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (THORPE, *Soc.* **91**, 1009). — Farblose Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185°, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° in Naphthylendiamin-(1.4) und Kohlendioxyd. — $KC_{11}H_9O_2N_2$. Krystalle. Löslich in Wasser.

[Formel: NH_2, $\cdot CO_2H$, NH_2]

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von γ-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 865) in kalter konzentrierter Schwefelsäure (THORPE, *Soc.* **91**, 1008). — Citronengelbe Nadeln (aus Äther). F: 119°. — $C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure. — $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Schwach gefärbte Tafeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser.

4.5-Diamino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 291). — Grüngelbe Nadeln. F: 202°. — $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2$ (bei 150°). — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Blätter. Schmilzt oberhalb 285°.

[Formel: $\cdot CO_2H$, H_2N NH_2]

8.x-Diamino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 302). — Farblose Nadeln. Schmilzt gegen 230°. — $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2 + 4^1/_2H_2O$. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln oder auch Prismen.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate der 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$.

2.4-Diamino-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 1.3-Diamino-4-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1925). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 155—160° unter Bildung von 2.4-Diamino-1-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

[Formel: CH_3, $\cdot NH_2$, $\cdot CO_2H$, NH_2]

[1]) Vgl. hierzu nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] HARRISON, ROYLE, *Soc.* **129** [1926], 84 Anm.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester (Bd. X, S. 869) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (A., TH., *Soc.* **89**, 1924). — Orangegelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 75°. Leicht löslich in kaltem Äther. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$. Farblose Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen tiefgelb, die Farbe verschwindet beim Erkalten.

2. ***Aminoderivate der 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(6)*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$.

5.7-Diamino-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(6), 1.3-Diamino-5-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen ihres Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1701). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 137°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt 5.7-Diamino-1-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

CH_3; H_2N; HO_2C; H_2N

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von feingepulvertem β-Imino-γ-o-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) in die fünffache Menge konz. Schwefelsäure bei —5° (A., TH., *Soc.* **91**, 1700). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 165°. Die Lösungen fluorescieren stark grün. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln.

3. ***Aminoderivate der 6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$.

1.3-Diamino-6-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.3-Diamino-6-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s nebenstehende Formel. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1706). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 130°. — Gibt beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt 5.7-Diamino-2-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

NH_2; CO_2H; CH_3; NH_2

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von β-Imino-γ-m-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) in konz. Schwefelsäure von —5° (A., TH., *Soc.* **91**, 1704). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 105°. — Gibt beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 4-Methyl-phthalsäure. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Fast farblose Nadeln.

4. ***Aminoderivate der 7-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$.

1.3-Diamino-7-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.3-Diamino-7-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1709). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 147°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 6.8-Diamino-2-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

NH_2; CH_3; CO_2H; NH_2

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-p-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) und konz. Schwefelsäure bei —10° (A., TH., *Soc.* **91**, 1708). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Farblose Tafeln.

3. Aminoderivate der 1-Äthyl-naphthalin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

2.4-Diamino-1-äthyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 1.3-Diamino-4-äthyl-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1929). — Blättchen (aus 60° heißem Wasser). Schmilzt zwischen 128° und 133° unter Zersetzung. — Liefert, einige Grad über den Schmelzpunkt erhitzt, 2.4-Diamino-1-äthyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 210).

C_2H_5; NH_2; CO_2H; NH_2

Äthylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester (Bd. X, S. 871) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (A., TH., *Soc.* **89**, 1928). — Gelbe Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 63°. — $C_{15}H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln.

4. Aminoderivat der γ-Methyl-η-phenyl-β.δ.ζ-heptatrien-β-carbonsäure $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$.

δ-Amino-γ-methyl-η-phenyl-β δ.ζ-heptatrien-β-carbonsäure, γ-Amino-α.β-dimethyl-γ-cinnamal-crotonsäure $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(NH_2) \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$. Eine Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N$, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei Dimethylcinnamalcrotonlacton, Syst. No. 2466.

g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 669).

4-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2)[1] $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 20—25 Minuten langes Erhitzen von 3 g 2-Amino-fluorenon (S. 113) mit 9 g Ätzkali und einigen Tropfen Wasser auf 260° (DIELS, *B.* **34**, 1766). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 215°. Schwer löslich in heißem Wasser.

4′-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2)[2] $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4′-Nitro-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 670) mit Zinn und 10%iger Salzsäure (KÜHLING, *B.* **29**, 167). — Nadeln (aus siedendem Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 106—110° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Säuren und Alkalien.

2. ***Aminoderivate der Diphenyl-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 671).

4.4′-Diamino-diphenyl-carbonsäure-(3), Benzidin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) mit Zinn und Salzsäure (PAAL, *B.* **24**, 3062). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Gasentwicklung (JACOBSON, *A.* **367**, 328), bei 210° unter Zerfall in Benzidin und Kohlendioxyd; fast unlöslich in Alkohol (P.). — $AgC_{13}H_{11}O_2N_2$. Niederschlag (P.). — $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (P.). — $C_{13}H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol (P.).

Methylester $C_{14}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) in Methylalkohol (JACOBSON, *A.* **367**, 328). — Krystallinisch. F: 153—154°.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 673).

α-Anilino-diphenylessigsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Diphenylchloressigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 674) und Anilin (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1213). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 168°. Unbeständig.

Methylester $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäure-methylester und Anilin (KL., ST., *B.* **22**, 1213). — Krystalle. Monoklin prismatisch (JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 244; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 304). F: 106—107° (KL., ST.).

---

[1]) Für diese durch Aufspaltung von 2-Amino-fluorenon entstehende Säure vom Schmelzpunkt ca. 215° kommt nach ihrer Bildung die Formel I oder die Formel II in Betracht. Aus der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KLIEGL, HUBER, *B.* **53**, 1646 folgt, daß die Formel II der von KÜHLING, *B.* **29**, 167 dargestellten Amino-diphenylcarbonsäure vom Schmelzpunkt 106—110° zukommt. Danach ergibt sich für die Säure aus 2-Amino-fluorenon die Formel I. Redaktion dieses Handbuches.

[2]) Vgl. Anmerkung 1.

Äthylester $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel α-Anilino-diphenylessigsäure. — Krystalle. F: 114—115° (KL., ST., *B.* **22**, 1213).

Nitril $C_{20}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Stehen von Benzophenon-anil (Bd. XII, S. 201) mit überschüssiger annähernd wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2056). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5°. Schwer löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot.

4.4'-Diamino-diphenylessigsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Phenylimesatin $C_6H_4<{C(:N\cdot C_6H_5)\atop NH}>CO$ (Syst. No. 3206) durch Erwärmen von 4 Mol.-Gew. Anilin mit 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure auf dem Wasserbade und Eindampfen des entstehenden salzsauren Salzes mit Natriumacetat (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4978; **41**, 3022; vgl. dazu HELLER, *B.* **41**, 4266; *A.* **375** [1910], 282). — Farblose Krystalle (aus Toluol); färbt sich bald gelb. Schmilzt gegen 195° (H., *A.* **375** [1910], 284). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser, Chloroform, Toluol (H., *A.* **375** [1910], 284). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr auf 180—200° 4.4'-Diamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 238) (O., *B.* **41**, 3023).

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylessigsäure $C_{18}H_{22}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch längeres Kochen mit verd. Salzsäure (WEIL, *B.* **27**, 1407). Durch Verseifen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester (S. 569) mittels alkoh. Kalilauge (GUYOT, MICHEL, *C. r.* **148**, 231). — Leicht veränderlich (G., M.). — Beim Versetzen mit Bleidioxyd und Essigsäure wird 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) gebildet (W.).

Nitril $C_{18}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CN$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit verd. Blausäure (WEIL, *B.* **27**, 1407; D. R. P. 75334; *Frdl.* **3**, 81). — Krystalle. F: 124°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; löslich in verd. Mineralsäuren; wird aus der sauren Lösung durch Natronlauge wieder gefällt. — Wird durch längeres Kochen mit verd. Mineralsäuren verseift.

α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure $C_{18}H_{23}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit warmer alkoholischer Natronlauge (GUYOT, *C. r.* **144**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 942). Aus dem Amid (s. u.) durch 10-stdg. Kochen mit 20 Tln. 25%iger alkoh. Kalilauge (ALBRECHT, *B.* **27**, 3296). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen und zeigt den Schmelzpunkt 170° (G.), 171° (A.); auf ein vorgewärmtes Quecksilberbad gebracht, schmilzt die Verbindung noch nicht bei 200° (G.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln (A.). Löst sich in Eisessig mit tiefblauer Farbe (G.; A.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung Auramin (S. 91) (G.). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Eisessig auf dem Wasserbade zu 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäure (S. 548) (G., *Bl.* [4] **1**, 945).

Äthylester $C_{20}H_{27}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Versetzen der blauen Lösung der Chlorzinkverbindung des 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters (S. 630) mit verd. Ammoniak (GUYOT, *C. r.* **144**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 936, 941). — Farblose, am Licht sich rasch gelb färbende Blättchen (aus Alkohol). F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit blauer Farbe. — Kondensiert sich mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung bei 100° zu 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäure-äthylester (S. 548) (G., *C. r.* **144**, 1122, 1220; *Bl.* [4] **1**, 942).

Amid $C_{18}H_{24}ON_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 100 g Hydrocyanauramin (s. u.) mit 1000 g kalter konzentrierter Schwefelsäure; man gießt die Lösung auf Eis und fällt die Base mit Natronlauge (ALBRECHT, *B.* **27**, 3295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

Nitril, Hydrocyanauramin $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(NH_2)\cdot CN$. *B.* Man versetzt die filtrierte und abgekühlte Lösung von 162 g Auramin (S. 91) in 2400 ccm 96%igem Alkohol mit der Lösung von 62 g Kaliumcyanid und läßt 12 Stdn. stehen (ALBRECHT, *B.* **27**, 3294). — Schmilzt bei 130°, dabei in Blausäure und Auramin zerfallend; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Chloroform (A.). — Mit Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit entsteht eine in grünschimmernden Nädelchen krystallisierende Verbindung (A.). Geht durch Erwärmen der alkoh. Lösung mit Schwefel in rhodanwasserstoffsaures Auramin (S. 93) über (STOCK, *B.* **33**, 320).

4.4'-Bis-dimethylamino-α-anilino-diphenylessigsäure-nitril, Hydrocyanphenylauramin $C_{24}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CN)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem N-Phenyl-auramin (S. 94) und Kaliumcyanid (STOCK, *B.* **33**, 320). — F: 160°.

4.4'-Bis-dimethylamino-α-methylanilino-diphenylessigsäure-nitril $C_{25}H_{28}N_4$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CN) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methylphenylimonium-rhodanid (S. 94) und Kaliumcyanid (STOCK, *B.* **33**, 319). — Krystalle (aus Äther). F: 99°. Geht beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Schwefel wieder in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methylphenylimonium-rhodanid über.

2. ***Aminoderivate der Diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 676).

4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 661) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (LIMPRICHT, *A.* **300**, 237; HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1250; *Bl.* [3] **25**, 201). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 173° (L.; H., G.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol (L.). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (H., G.). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (66° Bé) auf 50° fast quantitativ in 2-Dimethylamino-anthranol-(9) (S. 114) über (L., SEYLER, *A.* **307**, 313). Gibt bei der Destillation mit Barythydrat 4-Dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XII, S. 1323) (L., S.). — $Ba(C_{16}H_{16}O_2N)_2$. Prismenaggregate (aus Wasser + Alkohol) (L.).

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)$ [Strukturformel]

Methylester $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Dimethyl-amino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (H., G., *C. r.* **126**, 1250; *Bl.* [3] **25**, 202). — Schwach bernsteingelbe Prismen (aus Petroläther). F: 62°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar. Die Lösung in Eisessig nimmt beim Behandeln mit Bleidioxyd rotviolette Farbe an.

4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 662) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (H., G., *C. r.* **126**, 1251; *Bl.* [3] **25**, 202). — Prismen (aus Alkohol). F: 108°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{23}H_{23}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 662) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (H., G., *Bl.* [3] **25**, 203; Soc. St. Denis, D. R. P. 114198; *C.* **1900** II, 884). — Farblose, am Lichte gelblich werdende Kryställchen (aus Alkohol). F: 145°; ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., G.; Soc. St. Denis). — Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° und Oxydation des dabei entstehenden Anthranolderivates mit Ferrichlorid in 2-Äthylbenzyl-amino-anthrachinon (S. 193) überführen (H., G., *Bl.* [3] **25**, 209; Soc. St. Denis).

3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_2NCl_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 663) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SEVERIN, *C. r.* **130**, 1405; *Bl.* [3] **23**, 381; vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2019; S., *Bl.* [3] **25**, 499). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 225°; löslich in allen üblichen Lösungsmitteln (S., *Bl.* [3] **23**, 382). Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) auf 92° in 5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinon (S. 194) über (S., *C. r.* **130**, 1406).

3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{19}O_2NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 663) in Eisessig durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (S., *C. r.* **130**, 1405). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 237°.

3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_2NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetra-chlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 664) mit Zinkstaub und Salz-säure (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 91) in der Wärme (H., U., *Bl.* [3] **25**, 601). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 215°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in siedendem Wasser und Äther.

3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{17}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 665) in Eisessig-Lösung mit Zink und Salzsäure (H., U., *Bl.* [3] **25**, 603). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 148°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkoholen und Essigsäure, weniger leicht in Äther.

3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_2NBr_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.6-Dibrom-4'-dimethyl-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 665) mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1275; *C.* **1907** I, 1119). — Krystalle. F: 253°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefel-säure von 66° Bé 5.8-Dibrom-2-dimethylamino-anthrachinon (S. 195).

3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{19}O_2NBr_2$ = $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 666) in Eisessig mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, *C.* **1907** I, 1120). — Nädelchen. F: 247°.

2' oder 3'-Nitroso-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das unter dieser Formel von LIMPRICHT (*A.* **300**, 238) beschriebene Produkt ist nach O. FISCHER (*J. pr.* [2] **92** [1915], 56) ein Gemisch von 2' oder 3'-Nitro-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) mit einer anderen Verbindung gewesen.

3. ***Aminoderivat der 3'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(3)*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 677).

4.4'-Diamino-3'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(3), 3'-Methyl-benzidin-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2080) durch Eintragen in starke Salzsäure und Erwärmen auf 40° (WEILER-TER MEER, D. R. P. 145063; *C.* **1903** II, 973). — Nädelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 183°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Toluol. — Natriumsalz. Nädelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 8,7 Tle. — Bariumsalz: Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° ca. 2,5 Tle.

CH_3 CO_2H
$H_2N \cdot \langle\;\rangle - \langle\;\rangle \cdot NH_2$

4. ***Aminoderivat der 4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4)*** $C_{14}H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 677).

2.2'-Diamino-4'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der 2.2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) mit Zinn und konz. Salzsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 650). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, Essigsäure und Wasser; löslich in Mineralsäuren, Ammoniak und Alkalien. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 280 bis 285° unter Zersetzung.

H_2N NH_2
$CH_3 \cdot \langle\;\rangle - \langle\;\rangle \cdot CO_2H$

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der α.β-Diphenyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 678).

α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure (F: 195—196°) (Bd. IX, S. 694) mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Lösung; man verdampft den Alkohol, säuert mit Salzsäure an und zerlegt das ausfallende Gemisch von α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-propionsäure und ihrem Lactam (2-Oxo-3-phenyl-chinolintetrahydrid, Syst. No. 3187) durch Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln, die nur das Lactam lösen (BAKUNIN, *G.* **25** I, 180). Bei der Reduktion von 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure (S. 544) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (PSCHORR, *B.* **29**, 500). — Kanariengelber pulveriger Niederschlag. F: 147—149° (B.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (B.). — Die freie Säure geht rasch in ihr Lactam über (P.).

α-Phenyl-β-[3-amino-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure (F: 181—182°) (Bd. IX, S. 695) in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam (BAKUNIN, *G.* **25** I, 181). — Pulver. Verharzt leicht. Nicht rein erhalten.

α-Phenyl-β-[4-amino-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der beiden stereoisomeren 4-Nitro-α-phenyl-zimtsäuren (Bd. IX, S. 696) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (BAKUNIN, *G.* **25**, I, 183; **27** II, 40, 47). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 200—201°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Nädelchen. F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{15}O_2N + H_2SO_4$. Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol.

α.β-Dianilino-α.β-diphenyl-propionsäure-nitril $C_{27}H_{23}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Wurde neben 6-Phenyliminobenzyl-dihydrocarvon (Bd. XII, S. 210) erhalten beim Schütteln von Carvon und α-Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) mit 50%iger Kalilauge (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **91**, 703). — Nadeln (aus Benzol). F: 210°

bis 211°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Kaliumcyanid und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195).

2. ***Aminoderivate der β.β-Diphenyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 680).

β-Phenyl-β-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4-Dimethylamino-benzhydrylessigsäure $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure und 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (FOSSE, *C. r.* **143**, 915). — Schmilzt auf dem Quecksilberbade bei 184,5°. — $AgC_{17}H_{18}O_2N$.

β.β-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrylessigsäure $C_{19}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure und 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (FOSSE, *C. r.* **143**, 916; *Bl.* [3] **35**, 1016). Durch Einw. von siedender 30%iger Schwefelsäure auf 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure (S. 572) (F., *C. r.* **144**, 644). Aus [4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoylessigsäure-äthylester (S. 669) unter dem Einfluß konzentrierter alkoholischer Kalilauge, neben Benzoesäure, ω-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124), Kohlendioxyd und Alkohol (F., *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 527). — F: 225—230° (F., *C. r.* **144**, 644). — Salze: F., *C. r.* **143**, 916. — $NaC_{19}H_{23}O_2N_2$. Krystalle. — $KC_{19}H_{23}O_2N_2$. Krystalle (aus Benzol + etwas Alkohol). — $AgC_{19}H_{23}O_2N_2$. — $Ca(C_{19}H_{23}O_2N_2)_2$. Krystalle. — $Ba(C_{19}H_{23}O_2N_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). — $Pb(C_{19}H_{23}O_2N_2)_2$. Amorph.

3. ***Aminoderivat der 4′-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 681).

3′-Amino-4′-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2467) oder 3′-Nitro-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 760) mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **314**, 249). — Nadeln. F: 155°. Löslich in Äther. Löst sich in Säuren und Alkalien. — $AgC_{15}H_{14}O_2N$. — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N)_2$. Nadeln. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Dissoziiert beim Kochen mit Wasser. — $C_{15}H_{15}O_2N + HNO_3$. Nadeln. F: 214°.

[Formel: NH_2, CO_2H; $CH_3\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_4$]

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivate der β.β-Diphenyl-isobuttersäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 685).

β.β-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-isobuttersäure, α-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-propionsäure $C_{20}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf α-Methyl-α-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-methylester (S. 668), neben anderen Produkten (FOSSE, *C. r.* **146**, 1279; *A. ch.* [8] **18**, 427, 558). — Sintert im Capillarröhrchen bei 170° und schmilzt bei 190°; schmilzt beim Erhitzen auf dem Quecksilberbad bei 195—198° unter Zersetzung. — $AgC_{20}H_{25}O_2N_2$.

Äthylester $C_{22}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 103—104° (FOSSE, *C. r.* **146**, 1278).

2. ***Aminoderivat der 3.3′-Dimethyl-diphenylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$.

4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylessigsäure [1]) $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin auf dem Wasserbade (P. MEYER, *B.* **16**, 925); als Nebenprodukt entsteht 7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(3) (Syst. No. 3221) (OSTROMYSSLENSKI, *B.* **40**, 4973). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 239—240° (P. M.) unter Rotfärbung und Gasentwicklung (O., *B.* **40**, 4975). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien (P. M.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Druckrohr auf 180—200° 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 262) (O., *B.* **41**, 3027). — $AgC_{16}H_{17}O_2N_2 + 2AgNO_3$. Flocken (P. M.).

[Formel: CH_3, CH_3; $H_2N\cdot C_6H_3$—CH—$C_6H_3\cdot NH_2$; CO_2H]

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, *A.* **375**, 262.

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***Aminoderivat der β.γ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

δ-Amino-β.γ-diphenyl-n-valeriansäure $C_{17}H_{19}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben β.γ-Diphenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 683), wenn man β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure (Bd. IX, S. 940) in siedendem absolutem Alkohol mit Natrium reduziert und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 1424). — $C_{17}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus verd. Essigsäure durch konz. Salzsäure gefällt). F: 256°.

2. ***Aminoderivat der α.α-Di-p-tolyl-propionsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 687).

x.x-Diamino-[α.α-di-p-tolyl-propionsäure] $C_{17}H_{20}O_2N_2$. *B.* Aus x.x-Dinitro-[α.α-di-p-tolyl-propionsäure] (Bd. IX, S. 688) in alkoh. Lösung mit Zinn und konz. Salzsäure (HAISS, *B.* **15**, 1477). — Flockiger Niederschlag. — Hydrochlorid. Nadeln (aus der wäßr. Lösung durch absol. Alkohol). — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

6. Aminoderivate der 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{18}H_{20}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH\cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{18}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dichloressigsaurem Kalium und p-Xylidin beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbade (HELLER, *A.* **358**, 369). — Krystallkörner. F: 245°. — $C_{18}H_{22}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln. — $C_{18}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

$H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH_2$

4.4'-Bis-benzamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{32}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2]_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure (s. o.) in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid (H., *A.* **358**, 371). — Nädelchen (aus Chloroform und Petroläther). F: 182—183°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der α.β-Diphenyl-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 691).

α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure[1]) $C_{15}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 13,5 Tln. 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure (F: 195—196°) (Bd. IX, S. 694), gelöst in Ammoniak, in die siedende mit Ammoniak übersättigte Lösung von 90 Tln. Eisenvitriol in 900 Tln. Wasser (PSCHORR, *B.* **29**, 498).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen (P.). Die gelbe Form krystallisiert (aus Toluol) in Stäbchen, schmilzt bei 185—186°, löst sich in 500 Tln. heißem Wasser, in 70 Tln. Äther und in 40 Tln. heißem Toluol, ist in Alkohol leicht löslich, in heißem Benzol schwer löslich und in Ligroin fast unlöslich (P.). Sie geht beim Umkrystallisieren aus Wasser, wie auch bei längerem Stehen mit Wasser am Licht in die farblose Form über (P.). — Die farblose Form krystallisiert (aus Wasser) in Blättchen, ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die gelbe Form; sie löst sich in 250 Tln. Äther (P.). Sie geht bei ca. 150° in die gelbe Form über und zeigt daher den gleichen Schmelzpunkt wie diese (P.).

2-Amino-α-phenyl-zimtsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung das Natriumsalz der α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-propionsäure (S. 542) (P.). Läßt sich diazotieren; die erhaltene Diazoniumsalzlösung gibt beim Eintragen von Kupferpaste (P.) oder beim Erwärmen auf 75° (P., SCHRÖTER, *B.* **35**, 2726) Phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 707). — Hydrochlorid. F: 218° (Zers.) (P.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Blättchen. F: 220° (P.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beschreiben STÖRMER, PRIGGE, *A.* **409**, 27 eine stereoisomere 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure bezw. Derivate derselben (vgl. ST., *A.* **409**, 18).

α-[4-Brom-phenyl]-β-[2-amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure (Bd. IX, S. 697) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3117).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen. Die gelbe Form wird aus der ursprünglichen ammoniakalischen Reaktionslösung durch schwaches Ansäuern gefällt; sie entsteht ferner aus der farblosen Form durch Lösen in warmem Aceton und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser. Sie krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 213°. Die farblose Form entsteht aus der gelben durch Verreiben oder durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Sie krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 222—223° und färbt sich während des Erhitzens.

2-Amino-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure liefert beim Erhitzen mit 10 Tln. Acetanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure 3-[4-Brom-phenyl]-carbostyril (Syst. No. 3118). Läßt sich diazotieren; das Diazoniumsalz gibt beim Erwärmen der wäßr. Lösung 6-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 707). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser.

α-[4-Nitro-phenyl]-β-[2-acetamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2-Acetamino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Zufügen von 10%iger Natriumalkoholatlösung zur alkoh. Lösung von 2-Acet-amino-benzaldehyd (S. 26) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) (P., *B.* **31**, 1291). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 214—215° (korr.). Löslich in ca. 320 Tln. heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Toluol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Liefert beim Versetzen mit Alkohol und Natronlauge unter Umlagerung 2-Acetamino-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400). — Hydrochlorid. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird beim Trocknen oder Zufügen von Wasser dissoziiert.

α-Phenyl-β-[4-diäthylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Diäthylamino-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{20}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 31) mit Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in Alkohol in Gegenwart von wenig Alkali (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2169). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

α-[4-Nitro-phenyl]-β-[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Dimethyl-amino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3578). — Purpurrote Nadeln (aus Eisessig). F: 245°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

α-[4-Nitro-phenyl]-β-[4-diäthylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Diäthyl-amino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{19}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) und 4-Nitro-benzyl-cyanid (Bd. IX, S. 456) in Alkohol mit wenig Alkali (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2169). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol.

β-Amino-$\alpha.\beta$-diphenyl-acrylsäure-nitril, β-Amino-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-$\alpha.\beta$-diphenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, Bd. X, S. 755.

β-Amino-β-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure-nitril $C_{15}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4Cl) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-β-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-propionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$, Bd. X, S. 755.

$\alpha.\beta$-Bis-[3-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 3-Amino-α-[3-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$. *B.* Durch Lösen von 3-Nitro-α-[3-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) in wenig Eisessig, Zufügen der 10-fachen Menge konz. Salzsäure, Erwärmen und Eintragen von Zinn bis zur Lösung (FREUND, *B.* **34**, 3106). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°.

β-[3-Amino-phenyl]-α-[4-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 3-Amino-α-[4-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-$\alpha$-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) in Eisessig-Lösung durch Versetzen mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure und Eintragen von Zinn in der Wärme bis zur Lösung (FR., *B.* **34**, 3107). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 108—110°.

α.β-Bis-[4-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Amino-α-[4-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 4-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) mit der 10-fachen Menge Salzsäure und überschüssigem Zinn (Fr., *B.* **34**, 3106). — Rotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 188°.

α-[4-Nitro-phenyl]-β-[2.4-bis-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2.4-Bis-dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{20}O_2N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) und 4-Nitro-benzyl-cyanid (Bd. IX, S. 456) in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (Sachs, Appenzeller, *B.* **41**, 102). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, siedendem Alkohol, sehr wenig in Petroläther, Äther, Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren mit gelbroter Farbe.

2. ***Aminoderivat der Stilben-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 698).

α'-Nitro-α-amino-stilben-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2):C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α'-Nitro-α-imino-dibenzyl-carbonsäure-(2) $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, Bd. X, S. 757.

3. ***Aminoderivate der Stilben-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 699).

2-Amino-stilben-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 699) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (Ullmann, Gschwind, *B.* **41**, 2295). — Gelbes Krystallpulver (aus Xylol + Ligroin). F: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Äther, schwer in Benzol. Die Lösungen fluorescieren blaugrün.

2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Amino-4-cyan-stilben $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-4-cyan-stilben (Bd. IX, S. 699) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (U., G., *B.* **41**, 2294). — Gelbe Krystallkörner (aus Alkohol + Ligroin). F: 123°. Leicht löslich in Benzol, Essigsäure und Äther mit blaugrüner Fluorescenz.

2-Acetamino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Acetamino-4-cyan-stilben $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (U., G., *B.* **41**, 2295). — Nadeln. F: 220°. Leicht löslich in Alkohol und siedender Essigsäure, schwer in Äther und Benzol.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der α.γ-Diphenyl-crotonsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α.γ-diphenyl-crotonsäure-nitril $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α.γ-diphenyl-buttersäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, Bd. X, S. 762.

β-Amino-γ-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-crotonsäure-nitril $C_{16}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4Cl) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäure-nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$, Bd. X, S. 762.

2. ***Aminoderivat der β-Phenyl-α-o-tolyl-acrylsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 700).

β-[2-Amino-phenyl]-α-o-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-α-o-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-o-tolyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 700) mit Ferrosulfat und Ammoniak (Pschorr, *B.* **39**, 3110).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen. Die gelbe Form wird aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung durch vorsichtiges Ansäuern gefällt; sie entsteht ferner aus der farblosen Form in Berührung mit säurefreiem Wasser oder beim Erhitzen auf ca. 170°. Sie krystallisiert aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 225° (korr.). Die farblose Form entsteht aus der gelben durch Ansäuern der wäßrig-ammoniakalischen Lösung in der Kälte. Sie geht in Berührung mit säurefreiem Wasser, sowie beim Erhitzen auf ca. 170° in die gelbe Form über und zeigt daher den gleichen Schmelzpunkt wie diese.

2-Amino-α-o-tolyl-zimtsäure läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 1-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. IX, S. 708).

3. ***Aminoderivat der β-Phenyl-α-p-tolyl-acrylsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 700).

β-[2-Amino-phenyl]-α-p-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-α-p-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-p-tolyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 700) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3112). — Farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 206° (korr.). Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 3-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. IX, S. 708).

4. ***Aminoderivat der α-Phenyl-β-o-tolyl-acrylsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α-phenyl-β-o-tolyl-acrylsäure-nitril $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):C(C_6H_5)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α-phenyl-β-o-tolyl-propionsäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$, Bd. X, S. 765.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***Aminoderivat der α.γ-Di-o-tolyl-crotonsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α.γ-di-o-tolyl-crotonsäure-nitril $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α.γ-di-o-tolyl-buttersäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C:(NH)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$, Bd. X, S. 771.

2. ***Aminoderivat der α.γ-Di-m-tolyl-crotonsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α.γ-di-m-tolyl-crotonsäure-nitril $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α.γ-di-m-tolyl-buttersäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$, Bd. X, S. 771.

3. ***Aminoderivat der α.γ-Di-p-tolyl-crotonsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α.γ-di-p-tolyl-crotonsäure-nitril $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α.γ-di-p-tolyl-buttersäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$, Bd. X, S. 772.

i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Aminoderivate der Phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_{10}O_2 = C_{14}H_9\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 707).

10-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9), Phenanthranilsäure $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 682. — *B.* Aus dem zugehörigen Lactam $C_{15}H_9ON$ (Syst. No. 3189) durch Erhitzen mit Sodalösung (JAPP, MILLER, *Soc.* **51**, 37). — Die freie Säure ist nicht erhältlich; beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes wird das Lactam $C_{15}H_9ON$ gefällt (J., M.). Erhitzt man das Natriumsalz der Phenanthranilsäure mit Äthyljodid in absol. Alkohol, so bildet sich die Verbindung $C_{14}H_8\langle{C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop N}$ (Syst. No. 3119) (J., K., *Soc.* **87**, 699). — $NaC_{15}H_{10}O_2N + 4H_2O$. Tafeln (J. M., *Soc.* **51**, 37). — $Ba(C_{15}H_{10}O_2N)_2 + 7H_2O$. Krystalle (J., M., *Soc.* **51**, 37).

HO_2C NH_2

Äthylester $C_{17}H_{15}O_2N = C_{14}H_8(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem nadelförmigen Diphenylenweinsäuredinitril (Bd. X, S. 570) durch Hydrolyse mit alkoh. Salzsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 694). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 185° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit, die dann wieder erstarrt; die erstarrte Schmelze schmilzt noch nicht bis 290°.

2. Aminoderivat der α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 708).

α.δ-Bis-[4-amino-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure-nitril, α.δ-Bis-[4-amino-phenyl]-α-cyan-α.γ-butadien, α-[4-Amino-phenyl]-β-[4-amino-styryl]-acrylsäure-nitril $C_{17}H_{15}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 5 g α.δ-Bis-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäure-nitril (Bd. IX, S. 709) mit 20 g Schwefelnatrium und 20 g Wasser auf dem Wasserbade und darauffolgendes 1/2-stdg. Kochen über freier Flamme (FREUND, *B.* **34**, 3109). — Braungelbe krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 196°.

k) Aminoderivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-22}O_2$.

β-[4-Dimethylamino-phenyl]-β-[α-naphthyl]-propionsäure $C_{21}H_{21}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure und [4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-carbinol (Bd. XIII, S. 732) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (Fosse, *C. r.* **143**, 916; *Bl.* [3] **35**, 1016). — F: 183°. — $AgC_{21}H_{20}O_2N$. — $Ca(C_{21}H_{20}O_2N)_2$. — $Pb(C_{21}H_{20}O_2N)_2$.

l) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. *Aminoderivate der Triphenylessigsäure* $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 712).

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylessigsäure-äthylester $C_{26}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von Phenylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 657) mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eis (Haller, Guyot, *C. r.* **144**, 947, 949). — Farblose Blättchen. F: 98°. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° in das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 745) über.

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylessigsäure-nitril (Malachitgrünleukocyanid) $C_{24}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf die Lösung eines Farbsalzes des 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinols in der Kälte (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 307). —Farblose Krystalle (aus Benzol-Essigester), die sich an der Luft schwach grün färben. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°. In Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich.

4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylessigsäure-nitril (Brillantgrünleukocyanid) $C_{28}H_{33}N_3 = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf die Lösung eines Farbsalzes des 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 746) in der Kälte (Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 307). — Weiße Krystalle (aus Benzol-Essigester), die sich nach einiger Zeit grünlich färben. F: 160°. — $C_{28}H_{33}N_3 + 2HCl$. Fast farblose Krystalle, die an der Luft leicht grünlich werden. In kaltem Wasser mit saurer Reaktion und schwach grüner Farbe löslich.

4.4'.4''-Triamino-triphenylessigsäure-nitril (Parafuchsinleukocyanid, Hydrocyanpararosanilin) $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Parafuchsin $C_{19}H_{18}N_3Cl$ (Bd. XIII, S. 752) mit Kaliumcyanid (E. Fischer, O. Fischer, *A.* **194**, 274; vgl. Fortelli, *B.* **28**, 1705; Hantzsch, Osswald, *B.* **33**, 287, 305; Gerlinger, *B.* **37**, 3962; W. J. Müller, *B.* **43** [1910], 2612). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in heißem Alkohol (E. Fi., O. Fi.), unlöslich in Wasser (E. Fi., Jennings, *B.* **26**, 2222). Ist gegen Alkalien beständig (E. Fi., Jen.). Elektrische Leitfähigkeit des Tris-hydrochlorids: Miolati, *B.* **28**, 1698. — Das Tris-hydrochlorid zerfällt bei 180—190° ziemlich glatt in Chlorwasserstoff, Blausäure und Parafuchsin $C_{19}H_{18}N_3Cl$ (E. Fi., O. Fi.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine salzsaure alkoh. Lösung entsteht α-Cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumchlorid-(4.4'.4'') (Syst. No. 2201) (E. Fi., O. Fi.), dessen Lösung durch Behandeln mit Kupferpulver Triphenylessigsäurenitril (Bd. IX, S. 714) liefert (E. Fi., Jen.).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäure $C_{26}H_{31}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure (S. 540) und Dimethylanilin in Eisessig auf dem Wasserbade (Guyot, *Bl.* [4] **1**, 945). — Weiße, an der Luft sehr wenig beständige Blättchen. Schmilzt gegen 195° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Schwefelsäure bereits bei 60° in CO und das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 755) gespalten.

Äthylester $C_{28}H_{35}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 6 g Oxalsäure-diäthylester und 70 ccm Dimethylanilin mit einer Lösung von 30 g Aluminiumchlorid in 80 g Äther; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis (Guyot, *C. r.* **144**, 1051, 1122; *Bl.* [4] **1**, 934, 944). Entsteht auch, neben 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester (S. 652), bei der Kondensation von Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) mit Dimethylanilin bei 100° (G., *C. r.* **144**, 1122; *Bl.* [4] **1**, 944). Entsteht ferner bei der Kondensation von α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure-äthylester (S. 540) oder von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylester (S. 630) mit

Dimethylanilin in essigsaurer Lösung bei 100° (G., *C. r.* **144**, 1122, 1220; *Bl.* [4] **1**, 942) oder bei der Kondensation von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester mit Dimethylanilin in Gegenwart von $POCl_3$ oder $AlCl_3$ (G., *C. r.* **144**, 1122; *Bl.* [4] **1**, 943). — Farblose Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Benzol und dessen Homologen, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen der konzentriert-schwefelsauren Lösung auf 140° in CO und das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 755).

Nitril (Krystallviolettleukocyanid) $C_{26}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln einer Farbsalzlösung des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols mit überschüssiger Kaliumcyanidlösung in der Kälte (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 306). — Farblose Würfel (aus Dichloräthylen). F: 294—295° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3494). Färbt sich am Licht schwach violett (H., O.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (H., O.). — Siedende Natronlauge ist ohne Einwirkung (H., O.). Läßt sich nicht zur entsprechenden Carbonsäure verseifen (H., O.). — $C_{26}H_{30}N_4 + 3HCl$. Farblose Krystalle. In Wasser mit saurer Reaktion löslich (H., O.). — $C_{26}H_{30}N_4 + 3HI + I_2$. Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184° (H., O.). — $C_{26}H_{30}N_4 + 3HgCl_2$. Weiße Flocken. In verd. Säuren leicht löslich (H., O.).

2. ***Aminoderivate der Triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 714).

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Dimethylanilinphthalin $C_{24}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2643) mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER, *A.* **206**, 101; HALLER, GUYOT, *C. r.* **119**, 207; *Bl.* [3] **25**, 317). Neben 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) bei der Kondensation von Dimethylanilin mit o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) in Gegenwart von Kondensationsmitteln ($ZnCl_2$, $POCl_3$, $KHSO_4$ usw.) (EBERT, *Ch. Z.* **19**, 2039; vgl. GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98863; *Frdl.* **5**, 214). — Weiße Krystalle oder Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren schwach gelblich (O. FI., *A.* **206**, 102). F: 194° bis 195° (E.), ca. 200° (O. FI., *A.* **206**, 102). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalien und Säuren, in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (O. FI., *A.* **206**, 101, 102). — Geht durch Oxydation wieder in 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid über (H., G., *C. r.* **119**, 207; *Bl.* [3] **25**, 318). Liefert beim Erhitzen mit trocknem Bariumhydroxyd 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 275) (empfindliche Reaktion) (O. FI., *A.* **206**, 102; E.). Geht bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid in Dimethylanilinlösung (H., G., *C. r.* **125**, 286; *Bl.* [3] **25**, 319) oder besser durch 9-stdg. Erhitzen mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid auf 100° (G., H., *A. ch.* [8] **19**, 319) unter Wasserabspaltung und Umlagerung in dimeres 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan (s. bei 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\\C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\end{smallmatrix}>O$; Syst. No. 2641) über. — Pikrat $C_{24}H_{26}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber Niederschlag (O. FI., *B.* **10**, 953). — Zinkchloriddoppelsalz. Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., G., *Bl.* [3] **25**, 317). — $C_{24}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fast farblos (O. FI., *B.* **10**, 953).

Methylester $C_{25}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *C. r.* **119**, 207; *Bl.* [3] **25**, 318). — Weiße Krystalle. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform, besonders in der Wärme. — Liefert bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff. — Zinkchloriddoppelsalz. Weiße Prismen (aus alkoh. Lösung).

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***Aminoderivate der a.a.β-Triphenyl-propionsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 715).

β-Anilino-a.a.β-triphenyl-propionsäure $C_{27}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen des Lactams der β-Anilino-a.a.β-triphenyl-propionsäure $\begin{smallmatrix}(C_6H_5)_2C-CO\\ |\quad\ \ |\\ C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3191) [erhältlich aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) und Benzalanilin] mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler (STAUDINGER, *B.* **40**, 1147; *A.* **356**, 97). — Prismen (aus Methylalkohol + Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Wasser. — Zerfällt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser in Diphenylessigsäure und Benzalanilin. — $NaC_{27}H_{22}O_2N$. Blättchen. Löslich

in alkoholhaltigem Äther, unlöslich in Äther und Benzol. — $AgC_{27}H_{22}O_2N$. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

Methylester $C_{28}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 10 g des Silbersalzes der β-Anilino-α.α.β-triphenyl-propionsäure in 50 ccm Äther mit 5 g Methyljodid (ST., *A.* **356**, 99). — Scheidet sich aus Äther in Krystallen mit ½ Mol. Krystalläther aus, die bei 86—88° sintern oder schmelzen. Scheidet sich aus Methylalkohol oder Petroläther in Krystallen aus, die bei 127,5—128° unter Zerfall in Diphenylessigsäuremethylester und Benzalanilin schmelzen.

2. ***Aminoderivate der 3-Methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylessigsäure-nitril (Fuchsinleukocyanid, Hydrocyanrosanilin) $C_{21}H_{20}N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung eines Rosanilinfarbsalzes (Bd. XIII, S. 763) mit Kaliumcyanid (H. MÜLLER, *Z.* **1866**, 2). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich am Licht oberflächlich rosenrot (M.). — Gibt unter gewöhnlichen Umständen weder die Reaktionen des Rosanilins noch des Cyanwasserstoffs (M.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure alkoholische Lösung entsteht 3-Methyl-α-cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumchlorid-(4.4'.4'') (Syst. No. 2201) (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 275, 280). Liefert bei mehrstündigem Kochen mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol 4.4'.4''-Tris-[4-nitro-benzalamino]-3-methyl-triphenylessigsäure-nitril (s. u.) (WEIL, *B.* **28**, 209). — $C_{21}H_{20}N_4 + HCl$. Krystalle. Monoklin prismatisch (v. LANG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 299). Leicht löslich in Alkohol (M.).

4.4'.4''-Tris-[4-nitro-benzalamino]-3-methyl-triphenylessigsäure-nitril $C_{42}H_{29}O_6N_7 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 3 g 4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylessigsäure-nitril mit 5 g 4-Nitro-benzaldehyd (WEIL, *B.* **28**, 209). — Gelbes Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 144—145°.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Aminoderivat der Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 728).

3 oder 4-Dimethylamino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) $C_9H_{15}O_4N =$ $H_2C<\begin{matrix}CH[N(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2 \text{———} CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ oder $(CH_3)_2N\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus dem Jodmethylat des N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure-diäthylesters (Syst. No. 3274) durch Kochen mit Bariumhydroxyd in wäßr. Alkohol (SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 277). — Täfelchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei 245° braun, schmilzt bei 263° unter Zersetzung, rasch erhitzt bei 273°. — Wird in wäßr. Lösung von $KMnO_4$ nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Butan-α.β.γ-tricarbonsäure (Bd. II, S. 821). — $C_9H_{15}O_4N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — $2C_9H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei 230° braun, sintert bei 235°, schmilzt bei 239° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Aminoderivate der Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 733).

1.4-Diamino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1.4-Diamino-hexahydroterephthalsäure $C_8H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix}H_2N\\ HO_2C\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Das Dinitril entsteht aus Cyclohexandion-(1.4) (Bd. VII, S. 556) mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser; man verseift es durch Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure, 2-tägiges Stehenlassen des Gemisches und Erwärmen auf dem Wasserbad (ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* **40**, 2888). — Krystallpulver. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 295°. Unlöslich in Wasser

und organischen neutralen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Eisessig; leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalilaugen und wäßr. Ammoniak. — Hydrochlorid. Krystallinisch. — $C_8H_{14}O_4N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt noch nicht bei 285°; leicht löslich in Säuren; wird von Wasser teilweise gelöst, teilweise hydrolytisch gespalten.

Dinitril, 1.4-Diamino-1.4-dicyan-cyclohexan $C_8H_{12}N_4 = (H_2N)_2C_6H_8(CN)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schuppen. Zersetzt sich bei 193°; löslich in Wasser unter Zersetzung, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln (ZE., SCH., *B.* **40**, 2888).

2. *Aminoderivate der Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2)* $C_8H_{12}O_4 = C_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4 oder 5-Dimethylamino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), von SKRAUP, *M.* **21**, 893 als „Dimethylcincholoiponsäure" bezeichnet $C_{10}H_{17}O_4N =$

$$(CH_3)_2N\cdot HC\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H} \text{ oder } H_2C\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}{CH[N(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H}$$

. *B.* Aus dem *Jodmethylat des N-Methyl-cincholoiponsäure-diäthylesters* (Syst. No. 3274) *in warmem wäßr. Alkohol bei langsamem Eintragen von Kalilauge* (SK.). — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 240°, schmilzt bei 286—287°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in 50%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol. — Beständig gegen Oxydationsmittel. — $C_{10}H_{17}O_4N + HBr$. Prismen. F: 271° (Gasentwicklung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Bromwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. Sintert bei ca. 192°, schmilzt bei 201—202° unter schwacher Gasentwicklung. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{25}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_5H_7(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Jodmethylat des N-Methyl-cincholoiponsäure-diäthylesters durch konz. Kalilauge bei ca. 60° (SK., *M.* **21**, 890). — Schwach aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 167—168°. Schwer löslich in Wasser. — Unbeständig gegen $KMnO_4$. — $2C_{14}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 211—212°. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Hydroxymethylat des Diäthylesters $C_{15}H_{29}O_5N = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_5H_7(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf den Diäthylester (s. o.) (SK., *M.* **21**, 897). — $C_{15}H_{28}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heißem Alkohol durch heißes Wasser). F: 196°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $2C_{15}H_{28}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. F: 220—222° (Aufschäumen). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

3. Aminoderivate der 1.1.2-Trimethyl-cylobutan-α-isobernsteinsäure-(4) $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C_4H_4\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

2^1-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-α-isobernsteinsäure-(4) $C_{11}H_{19}O_4N = H_2N\cdot CH_2\cdot HC\genfrac{<}{>}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CH_2}CH\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. GODDEN, *Soc.* **93**, 1171. — *B.* Man führt Oximino-pinan-carbonsäure-amid (Bd. X, S. 641) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in das isomere Lactamcarbonsäureamid

$$\begin{array}{l} HC\genfrac{<}{>}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CH_2}CH \\ H_2C\cdot NH\text{—}OC\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 3366) über, verseift dieses mit konzentrierter wäßriger Natronlauge zur Lactamcarbonsäure und erhitzt diese mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110—120° (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **87**, 348; TILDEN, BLYTHER, *Soc.* **89**, 1564). — Farblose Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 273° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser (T., BL.). — Spaltet beim Schmelzen 1 Mol. CO_2 ab (GODDEN, *Soc.* **93**, 1172). Gibt beim Erhitzen mit Glycin oder Asparaginsäure Kondensationsprodukte (s. u.) (G.). — $CuC_{11}H_{17}O_4N + 4H_2O$. Blaue Prismen; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Eisessig mit grüner Farbe; wird beim Erhitzen unter Wasserabgabe violett, verliert bei 150° $3^1/_2$ Mol. Wasser, kann aber nicht ohne Zersetzung wasserfrei erhalten werden (T., BL.). — $C_{11}H_{19}O_4N + HCl$. Prismen oder Platten (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 236°; sehr leicht löslich in Wasser (T., BL.). — $C_{11}H_{19}O_4N + HNO_3$. Nadeln; F: ca. 195° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (T., BL.). — Saures Oxalat $C_{11}H_{19}O_4N + H_2C_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 279° (T., BL.).

Verbindung $C_{13}H_{22}O_5N_2$. *B.* Man erhitzt 5 g des Hydrochlorids der 2^1-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-α-isobernsteinsäure-(4) (s. o.) und 1,4 g Glycin mit 30 ccm Alkohol im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 110—120° (GODDEN, *Soc.* **93**, 1172). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 234—236°. — $Cu(C_{13}H_{21}O_5N_2)_2$. Blauviolette Nadeln. — $C_{13}H_{22}O_5N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser).

Verbindung $C_{26}H_{41}O_{10}N_3$. *B.* Man erhitzt 5 g des Hydrochlorids der 2[1]-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-α-isobernsteinsäure-(4) (S. 551) und 2,5 g Asparaginsäure mit 30 ccm Alkohol im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 110—120° (GODDEN, *Soc.* **93**, 1173). — Farblose Nadeln (aus Wasser). — $CuC_{26}H_{39}O_{10}N_3$. Blauviolette Nadeln.

2[1]-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-α-isobernsteinsäure-(4)-monoäthylester $C_{13}H_{23}O_4N = H_2N\cdot C_9H_{15}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine alkoh. Lösung der Säure (TILDEN, BLYTHER, *Soc.* **89**, 1565). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus absol. Alkohol). F: 250°. — $C_{13}H_{23}O_4N + HCl + H_2O$. Farblose Platten. F: 241°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Monoacetylderivat $C_{13}H_{21}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_{15}(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2[1]-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-α-isobernsteinsäure-(4) beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (TILDEN, BLYTHER, *Soc.* **89**, 1566). — Platten (aus Eisessig + Essigester). F: 223°.

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Aminoderivat der Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3) $C_7H_8O_4 = C_5H_6(CO_2H)_2$.

2-Amino-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-nitril, 2-Amino-3 oder 1-cyan-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester $C_9H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix}H_2C - CH(CN)\\ H_2C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$ oder $\begin{matrix}H_2C - C(CN)\\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$. Vgl. 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester, Bd. X, S. 846.

2. Aminoderivat der 3.3.5.3′.3′.5′-Hexamethyl-dicyclohexyl-dicarbonsäure-(4.4′) $C_{20}H_{34}O_4 = [-C_6H_7(CH_3)_3\cdot CO_2H]_2$.

1.1′-Diamino-3.3.5.3′.3′.5′-hexamethyl-dicyclohexyl-dicarbonsäure-(4.4′)-diäthylester $C_{24}H_{44}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_2-CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{NH_2}{C} - \underset{H_2N}{C}\!<\!\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)_2\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäureäthylesters (Bd. X, S. 635) mit Natrium und Alkohol (SKITA, *B.* **40**, 4178). — Stark basisch riechendes, dickes Öl. Kp_{11}: 150—160°. Zieht an der Luft CO_2 an und geht dabei in ein festes Carbonat über.

c) Aminoderivat einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-8}O_4$.

2.5-Diamino-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $H_2N\cdot C\!\ll\!\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\gg\!C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid), Bd. X, S. 897.

d) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. *Aminoderivate der Phthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 791).

3-Amino-phthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (MILLER, Ж. **10**, 200; *B.* **11**, 994; *A.* **208**, 245; ONNERTZ, *B.* **34**, 3746; BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 485) oder mit Zinkstaub und 20%iger Essigsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **19**, 166). Durch Reduktion der 3-Nitro-phthalsäure mit Natriumsulfid (SEIDEL, *B.* **34**, 4352) oder in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat und Barytwasser (ONNERTZ, *B.* **34**, 3746; KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 2495). — Farblose Krystalle, die allmählich gelb werden (Bo., J.). Erweicht bei langsamem Erhitzen bei 177° (korr.) und ist bei 191° (korr.) vollkommen geschmolzen; schmilzt bei raschem Erhitzen bei 177° (korr.) unter Zersetzung, erstarrt dann und schmilzt erneut unscharf bei 185—186° (Bo., J.). Unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Äther, Alkohol, kaltem

CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot NH_2$ (Strukturformel)

Wasser (Bo., J.). — Beim Kochen mit Wasser entstehen orangefarbige Krystalle (F: 240° [korr.]) (Bo., J.). Das Hydrochlorid wird beim Eindampfen der wäßr. Lösung (M.) oder bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure (D: 1,1) (Bo., J.) in 3-Amino-benzoesäure (S. 383) übergeführt. Durch Diazotieren von 3-Amino-phthalsäure in verd. Schwefelsäure und Aufkochen der Diazoniumsalzlösung wird 3-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 498) gebildet (BER., S., *B.* **19**, 167; **20**, 937). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 58415, 60494, 60500, 63304; *Frdl.* **3**, 614, 617, 620, 626, 627. — $NH_4C_8H_6O_4N$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 117—118° unter Gelbfärbung und Entwicklung von Ammoniak (K., BEI.); schmilzt bei 116—118° (korr.) unter Dampfentwicklung, erstarrt wieder, schmilzt dann bei ca. 179° unter Aufbrausen, erstarrt nochmals, wird dann rot und zersetzt sich schließlich bei ca. 320° (Bo., J.). — Saures Kaliumsalz. Zersetzt sich bei ca. 300°, ohne zu schmelzen (Bo., J.). — $CuC_8H_5O_4N$. Grüne Täfelchen. Schwer löslich (O.). — $Ag_2C_8H_5O_4N$. Säulen. Zersetzt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen (Bo., J.). — $C_2H_3O_2ZnC_8H_6O_4N$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (BER., S., *B.* **19**, 166). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 227° (korr.) (Bo., J.).

1-Methylester $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-1-methylester (Bd. IX, S. 825) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 486). — Aus den Lösungen des Hydrochlorids läßt sich der freie Ester nicht darstellen. Beim Kochen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht eine orangefarbige Verbindung vom Schmelzpunkt 240°. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 3-Amino-benzoesäure (S. 383). — $C_9H_9O_4N + HCl$. Säulen (aus konz. Salzsäure). F: 153° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser oder Alkohol.

Dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 826) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (B., J., *Am. Soc.* **31**, 487). — Der freie Ester ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei 172—174° (korr.) unter Zersetzung. Wird durch Wasser dissoziiert.

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt die Lösung von 25 g 3-Nitro-phthalsäure-diäthylester in 125 g absol. Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure allmählich und unter Abkühlen mit Zinkstaub, gibt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisiert mit Soda und schüttelt mit Äther aus (MILLER, *A.* **208**, 246). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. Die stark verdünnte ätherische Lösung fluoresciert blau.

3-Acetamino-phthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Amino-phthalsäure-dimethylester (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 487). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Zeigt auch unter Wasser starke Triboluminescenz. F: 92—93° (korr.). Die Lösungen in Alkohol, Wasser, Chloroform und Essigsäure fluorescieren.

4-Amino-phthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 828) mit Natriumsulfid (SEIDEL, *B.* **34**, 4352), mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (MILLER, Ж. **10**, 199; *A.* **208**, 235; BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **30**, 1136). Durch Reduktion von 4-Nitro-phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 830) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (Bo., R., *Am. Soc.* **28**, 618) und Verseifen des hierbei entstehenden 4-Amino-phthalsäure-dimethylesters (S. 554) mit alkoh. Natriumäthylat (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1137). Beim Kochen von [4-Amino-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3427) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1137). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). Bei langsamem Erhitzen entsteht unter Wasserabspaltung eine graue unschmelzbare Masse, bei schnellem Erhitzen tritt vorübergehend Erweichen ein (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1138). — Liefert beim Eindampfen der salzsauren Lösung (M., Ж. **10**, 199; *A.* **208**, 235) oder beim Kochen mit Salzsäure (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1138) 3-Amino-benzoesäure (S. 383). Beim Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure entsteht 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1138). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht [4-Amino-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3427) (Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1138). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 58415, 60494, 60500, 63304; *Frdl.* **3**, 614, 617, 620, 626, 627. — Salze: Bo., R., *Am. Soc.* **30**, 1139. — $Ag_2C_8H_5O_4N$. Blättchen (aus Wasser), die sich schnell schwärzen. — $BaC_8H_5O_4N$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krusten, aus gelblichen Nadeln bestehend. Löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Äther.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H und NH_2]

1-Methylester $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-phthalsäure-1-methylester (Bd. IX, S. 830) in Äther mit Zinnchlorür und Salzsäure oder in Methylalkohol mit Zink und Salzsäure (WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1063). — Gelbe, nicht deutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich oberhalb 140°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol.

Dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im Artikel 4-Amino-phthalsäure (S. 553). — Platten (aus Alkohol oder Benzol), Prismen (aus Wasser). F: 84° (korr.); löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Pyridin, schwer löslich in heißem Wasser, Äther, sehr wenig in Petroläther (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **28**, 618). — Hydrochlorid. Krystalle (B., R.).

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 20 g 4-Nitro-phthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 831) in 100 g absol. Alkohol, gießt 200 g konz. Salzsäure hinzu und fügt unter Abkühlen kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind, und Wasserstoff entweicht (BAEYER, *B.* **10**, 125, 1079). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* **4**, 729). F: 95° (MILLER, *B.* **11**, 1192; *A.* **208**, 237). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; die äther. Lösung zeigt schwachblaue Fluorescenz (M., *A.* **208**, 237). Löst sich unzersetzt in Salzsäure und wird daraus durch Natriumacetat gefällt (B., *B.* **10**, 125). — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung in 4-Oxy-phthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 500) überführen (B., *B.* **10**, 1079; M., *B.* **11**, 1192).

N.N'-Bis-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-formamidin $C_{21}H_{20}O_8N_2 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot N{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit wasserfreier Ameisensäure (Bd. II, S. 10) (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **28**, 619). — Krystalle (aus alkoh. Ameisensäure). F: 179° (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Petroläther.

4-Acetamino-phthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Essigsäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* **28**, 620). — Platten (aus 30%igem Alkohol). F: 136,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther.

4-Acetamino-phthalsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-diäthylester und Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* **208**, 237). — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 122°.

4-Propionylamino-phthalsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Propionsäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* **28**, 620). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 110,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

4-Isobutyrylamino-phthalsäure-dimethylester $C_{14}H_{17}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Isobuttersäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* **28**, 620). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther.

4-Benzamino-phthalsäure-dimethylester $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge Benzoylchlorid auf eine Lösung des 4-Amino-phthalsäure-dimethylesters in Pyridin (B., R., *Am. Soc.* **28**, 621). — Nadeln (aus Benzol). F: 132—132,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in Äther und Wasser.

4-[3-Nitro-benzamino]-phthalsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin durch 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) (B., R., *Am. Soc.* **28**, 621). — Säulen (aus Benzol). F: 147° (korr.).

4-[4-Nitro-benzamino]-phthalsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin durch 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) (B., R., *Am. Soc.* **28**, 621). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, heißem Benzol, sehr wenig in Chloroform.

4-Äthoxalylamino-phthalsäure-dimethylester, [3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-oxamidsäure-äthylester, Oxanilsäureäthylester-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester $C_{14}H_{15}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535), neben geringen Mengen von N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester] (s. u.) (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **28**, 622). — Schuppen (aus Alkohol). F: 126° (korr.); bleibt bei 1-stdg. Erhitzen auf 215° fast unverändert (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1143). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform (B., R., *Am. Soc.* **28**, 622).

N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester], N.N'-Bis-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')-tetramethylester $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535), neben 4-Äthoxalylamino-phthalsäure-dimethylester (B., R., *Am. Soc.* **28**, 622). — F: 239° (korr.). Unlöslich oder sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester $C_{14}H_{15}O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol (B., R., *Am. Soc.* **28**, 623). — Nadeln (aus Wasser). F: 173° (korr.) (B., R., *Am. Soc.* **28**, 623). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Äther, Chloroform (B., R., *Am. Soc.* **28**, 623). — Gibt beim Erhitzen auf 210° bis 220° 4-Succinimido-phthalsäure-dimethylester (Syst. No. 3201) (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1143). — $AgC_{14}H_{14}O_7N$ (B., R., *Am. Soc.* **28**, 623).

4-[2-Carboxy-benzamino]-phthalsäure-dimethylester, N-[3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{18}H_{15}O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Benzol mit einer gesättigten Lösung von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in Benzol (B., R., *Am. Soc.* **28**, 623). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 166—167° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in Wasser, Chloroform und Äther. — $AgC_{18}H_{14}O_7N$.

4-Carbäthoxyamino-phthalsäure-dimethylester, [3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-urethan, Carbanilsäureäthylester-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Alkohol mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) unter Zusatz von Soda auf dem Wasserbade (B., R., *Am. Soc.* **28**, 621). — Nadeln (aus Wasser). F: 122° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Petroläther.

4-[ω-Phenyl-ureido]-phthalsäure-dimethylester, N-Phenyl-N'-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Benzol mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (B., R., *Am. Soc.* **28**, 622). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer löslich in Petroläther.

N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester], N.N'-Bis-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')-tetramethylester $C_{21}H_{20}O_9N_2 = CO[NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Toluol auf eine Lösung von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1143). — Prismen (aus Alkohol). F: 213—214° (korr.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aceton; schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform.

2. *Aminoderivate der Isophthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 832).

2-Amino-isophthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 839) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 74). Durch Kochen der 2-Acetamino-isophthalsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (N., G.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. — Läßt sich in konz. Salzsäure diazotieren. — $CuC_8H_5O_4N$. Hellgrüner Niederschlag. Unlöslich. Geht bei 119° in die Verbindung $2CuC_8H_5O_4N + CuO$ über. — $2CuC_8H_5O_4N + CuO$. Dunkelgrün. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

[Formel: CO_2H, NH_2, CO_2H am Benzolring]

2-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Acet-vic.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1109) mit Kaliumpermanganat in siedendem Wasser bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (N., G., *B.* **39**, 74). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure verseift. — $CuC_{10}H_7O_5N$.

4-Amino-isophthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Acetamino-isophthalsäure (s. u.) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser) (LÖWENHERZ, *B.* **25**, 2795) oder durch Erhitzen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1804). — Nädelchen (aus Wasser). F: 328—329° (UL., UZ.). Reichlich löslich in warmem Alkohol und Eisessig (UL., UZ.).

[Formel: CO_2H, CO_2H, NH_2 am Benzolring]

4-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) mit Kaliumpermanganatlösung (A. W. HOFMANN, *B.* **9**, 1300) bei Gegenwart von Kohlendioxyd (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1804). Durch Oxydation von Acet-asymm.-m-xylidid mit Calciumpermanganat und Wasser bei 95° (ULL., UZ., *B.* **36**, 1803). Durch Oxydation von N.N'-Diacetyl-o-tolidin (Bd. XIII, S. 258) mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (LÖWENHERZ, *B.* **25**, 2795). — Krystalle. F: 289,5° (ULL., UZ.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (ULL., UZ.).

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-isophthalsäure und Dimethylsulfat (Bd. I, S. 283) in Sodalösung (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1804). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Acetylieren des (nicht näher beschriebenen) 4-Amino-isophthalsäure-diäthylesters (Höchster Farbw., D. R. P. 102894; *Frdl.* **5**, 667). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumäthylat 2.4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(6)-äthylester (Syst. No. 3352).

N-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-dicarbonsäure-(2.4)] $C_{12}H_{11}O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man stellt aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) die (nicht näher beschriebene) [Acetyl-asymm.-m-xylidino]-essigsäure dar und oxydiert diese mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 113240; *C.* **1900** II, 615). — Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in Äther. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1-Acetyl-3-acetoxy-indol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3337).

6-Nitro-4-amino-isophthalsäure $C_8H_6O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 287; vgl. BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 846). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure unter Zusatz von etwas Alkohol). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung (E., M.; B., K.). Schwer löslich in Wasser (E., M.; B., K.). — Silbersalz. Ziemlich löslich in siedendem Wasser (E., M.). — $PbC_8H_4O_6N_2$. Rotes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 180° (E., M.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 288). — Gelbbraune Krystalle. F: 153°. Leicht löslich in Alkohol.

6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTESE, *G.* **33** II, 285) bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 846). Bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat, neben anderen Produkten (E., M., *G.* **33** II, 285; **35** II, 370). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 264° (Zers.) (E., M., *G.* **33** II, 286; B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E., M., *G.* **33** II, 286). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) (E., M., *G.* **35** II, 382). Geht beim Verseifen mit 3%iger Schwefelsäure in 6-Nitro-4-amino-isophthalsäure über; bei Verwendung von 50%iger Schwefelsäure oder beim Verseifen mit Alkali entsteht ein Gemisch von 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439) und 4-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 374) (B., K.).

5-Amino-isophthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 840) mit Zinn und Salzsäure (STORRS, FITTIG, *A.* **153**, 289; BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 491). — Prismen (aus Alkohol oder verd. Essigsäure), Blättchen (aus siedendem Wasser). Krystallisiert aus wäßr. Lösung mit 2 H_2O (B.). Schmilzt oberhalb 300° (ST., F.). Sublimiert nicht ohne Zersetzung (ST., F.). 1 Tl. wasserfreier Säure löst sich bei 15° in 962 Tln. und bei 99° in 108,2 Tln. Wasser (B.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotbraune Färbung (B.). — $Na_2C_8H_5O_4N$. Amorph. Löslich in Alkohol (B.). — $K_2C_8H_5O_4N$. Nadeln (aus 90%ig. Alkohol). In Wasser äußerst löslich (B.). — $AgC_8H_6O_4N$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (B.). — $MgC_8H_5O_4N + 4^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 5,02 Tln. Wasser (B.). — $CaC_8H_5O_4N + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 13,44 Tln. Wasser (B.). — $SrC_8H_5O_4N + H_2O$. Tafeln und Blättchen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 11,61 Tln. Wasser von 15° (B.). — $BaC_8H_5O_4N + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 18,42 Tln. Wasser von 15° (B.). — $ZnC_8H_5O_4N$ (bei 140°). Undeutlich krystallinischer Niederschlag (B.). — $CdC_8H_5O_4N$ (bei 140°). Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (B.). — Bleisalz. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (B.). — $C_8H_7O_4N + HCl + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in konz. Salzsäure (ST., F.). — $C_8H_7O_4N + HBr$. Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $2C_8H_7O_4N + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (ST., F.). — $C_8H_7O_4N + HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln, Blättchen oder Prismen. Nicht sehr leicht löslich in Wasser (B). — $2C_8H_7O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe Blättchen und Prismen (B.).

Dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 840) in Methylalkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 504) oder mit Schwefelammonium (COHEN, MC CANDLISH,

Soc. **87**, 1269). — Tafeln und Blättchen (aus Methylalkohol). F: 176° (B.), 176° (korr.) (Co., Mc Ca.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther; die äther. Lösung fluoresciert violettrot (B.).

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-isophthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 840) in Alkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (Beyer, *J. pr.* [2] **25**, 503). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther. Die Lösungen fluorescieren violettrot.

2.5- oder 4.5-Diamino-isophthalsäure $C_8H_8O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion der 2.5- oder 4.5-Dinitro-isophthalsäure (in Bd. IX, S. 840 als x.x-Dinitro-isophthalsäure bezeichnet) (Claus, Wyndham, *J. pr.* [2] **38**, 316). — Nadeln (aus Wasser) mit $1^1/_2$ H_2O. Schmilzt noch nicht bei 300°.

4.6-Diamino-isophthalsäure $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (Bogert, Kropff, *Am. Soc.* **31**, 843). — Pulver (aus alkal. Lösung durch Essigsäure). F: 235° (korr.). Gibt mit Essigsäureanhydrid zunächst 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure und dann die Verbindung $\begin{matrix} O\cdot OC \\ CH_3\cdot C{=}N \end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4641). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 229—230° (korr.). Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, H_2N, NH_2)

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-methylalkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (s. u.) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). — Rötliche Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 204,6° (korr.). Löslich in Alkohol mit grünlicher Fluorescenz. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. F: 235,5° (korr.) (Zers.).

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure, neben dem Diäthylester (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). — Rötlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 211,6° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure neben dem Monoäthylester (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). — Gelbliche Nadeln oder rote Krystalle (aus verd. Alkohol) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). F: 171,5° (korr.); leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin; die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). — Beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) im Einschlußrohr auf 200—210° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4142) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 1075). — Hydrochlorid. Schwach gelbliche Nadeln. F: 245,4° (korr.) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 844). Unlöslich in konz. Salzsäure und absol. Alkohol. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert.

(Formel: HN—CO, HC=N, CO—NH, N=CH am Benzolring)

4.6-Bis-formamino-isophthalsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = (OHC\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Diamino-isophthalsäure mit absol. Ameisensäure (B., K., *Am. Soc.* **31**, 845). — Krystalle (aus Ameisensäure). Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in kaustischen oder kohlensauren Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $\begin{matrix} O\cdot OC \\ CH_3\cdot C{=}N \end{matrix}\!\!>C_6H_2<\!\!\begin{matrix} CO\cdot O \\ N{=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4641).

4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 4.6-Bis-acetamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 184) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (B., K., *Am. Soc.* **31**, 843). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 276,2° (korr.) (Zers.). Löslich in Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in 4.6-Diamino-isophthalsäure über. Bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung entstehen der Mono- und der Diäthylester der 4.6-Diamino-isophthalsäure (s. o.).

4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-dimethylester $C_{14}H_{16}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-dimethylester (s. o.) durch Essigsäureanhydrid (B., K., *Am. Soc.* **31**, 843). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 256° (korr.).

4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester $C_{16}H_{20}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester (s. o.) durch Essigsäure-

anhydrid (B., K., *Am. Soc.* **31**, 843). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230,4° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich.

4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-bis-isoamylamid $C_{22}H_{34}O_4N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO\cdot NH\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester mit Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 845). Man kocht 4.6-Diamino-isophthalsäure (S. 557) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und erhitzt die entstandene Verbindung $CH_3\cdot C(=N)\!-\!O\!-\!OC>C_6H_2<CO\!-\!O\!-\!C(\cdot CH_3)=N$ (Syst. No. 4641) mit Isoamylamin (B., K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189,6° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser.

4.6-Bis-[ω-phenyl-ureido]-isophthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (B., K., *Am. Soc.* **31**, 845). — Nadeln. F: 256,8° (korr.) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 846). Unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester (B., K., *Am. Soc.* **31**, 846). — Geht beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester über (B., K., *Am. Soc.* **31**, 846). Beim Erhitzen mit Anilin im Einschlußrohr auf 225° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4171) (B., K., *Am. Soc.* **31**, 1078).

$C_6H_5\cdot N<CO, OC-NH>$ [benzene ring] $<CO, NH-CO>N\cdot C_6H_5$

5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure $C_8H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6), S. 672.

$C_6(CO_2H)(NH_2)(CO_2H)(NH_2)(NO)(NH_2)$

2.4.5.6-Tetraamino-isophthalsäure $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6) (S. 672) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1797). — Oxydiert sich leicht unter Rotfärbung.

$C_6(CO_2H)(NH_2)(CO_2H)(NH_2)(NH_2)(NH_2)$

Mononitril, 2.4.5.6-Tetraamino-3-cyan-benzoesäure $C_8H_9O_2N_5 = (H_2N)_4C_6(CO_2H)\cdot CN$. *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(6) (S. 672) (N., P., *B.* **33**, 1795). — Färbt sich an der Luft leicht rot.

3. *Aminoderivate der Terephthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 841).

Aminoterephthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* **121**, 91) mit Zinn und Salzsäure (BURKHARDT, *B.* **10**, 145). Durch Oxydation von Acet-p-xylidid (Bd. XII, S. 1137) mit Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat und Verseifung der entstandenen Acetaminoterephthalsäure mit Schwefelsäure in wäßr. Alkohol (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 86). — Citronengelbe Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BU.). Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther (DE LA R., M.), fast unlöslich in Benzol, Eisessig, Petroläther, Chloroform und Aceton (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 803). Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln und Basen zeigen eine starke Fluorescenz (DE LA R., M.; C.-SP.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,65\times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1334). — Läßt sich durch Diazotieren mit Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen in Oxyterephthalsäure (Bd. X, S. 505) überführen (BU.). Einw. von Methyljodid und Kalilauge auf Aminoterephthalsäure: C.-SP.; vgl. WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* **33** [1912], 151. — $Ag_2C_8H_5O_4N$. Zersetzt sich im feuchten Zustande sehr schnell (C.-SP.).

$C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(CO_2H)$

2-Amino-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Amino-terephthal-1-methylestersäure (Aminoterephthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_9H_9O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1) (Bd. IX, S. 852) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (W., *M.* **28**, 822). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 216—217° (korr.) (W., *M.* **28**, 823). Sehr wenig löslich in Benzol; zeigt in Lösung violettblaue Fluorescenz (W., *M.* **28**, 823). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5\times 10^{-4}$ (W., MÜLLER, *M.* **37** [1916], 231; vgl. W., *M.* **28**, 823).

2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Amino-terephthal-4-methylestersäure (Aminoterephthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung a vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion der 2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(4) (Bd. IX, S. 852) mit Zinn und konz. Salzsäure (W., *M.* **28**, 820). Bei 2-stdg. Kochen von Aminoterephthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 805). Beim 26-stdg. Erhitzen von Aminoterephthalsäure mit Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° (C.-SP., *M.* **28**, 808). Neben dem Dimethylester, bei 3-stdg. Kochen des Silbersalzes der Aminoterephthalsäure mit überschüssigem Methyljodid (C.-SP., *M.* **28**, 809). Bei 1-stdg. Kochen von Aminoterephthalsäure-dimethylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung (C.-SP., *M.* **28**, 813). — Krystalle (aus Methylalkohol + Wasser). F: 213° (C.-SP., *M.* **28**, 806), 216—217° (korr.) (W., *M.* **28**, 821). Leicht löslich in kaltem Aceton, Methylalkohol und Äther (C.-SP., *M.* **28**, 806). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,52 \times 10^{-5}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1334). — Gibt durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung 2-Oxy-terephthalsäure-methylester-(4) (Bd. X, S. 506) (C.-SP., *M.* **28**, 806).

Aminoterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Nitroterephthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 852) (AHRENS, *B.* **19**, 1636; COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* **87**, 1270). Aus aminoterephthalsaurem Silber (S. 558) und Methyljodid (A.), neben 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) (s. o.) (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 809). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Aminoterephthalsäure in absol. Methylalkohol (CAHN-SP., *M.* **28**, 804). Beim Eintragen von Aminoterephthalsäure in ein warmes Gemisch von Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHN-SP., *M.* **28**, 807). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 133—134° (CAHN-SP., *M.* **28**, 805), 131—132° (Co., MC CA.). Leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, heißem Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol und Äther (CAHN-SP., *M.* **28**, 805). Die alkoholische und ätherische Lösung zeigt blaue Fluorescenz (A.). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) (CAHN-SP., *M.* **28**, 814). — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln. Wird von Wasser dissoziiert (A.). — $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (A.).

Aminoterephthalsäure-dibenzylester $C_{22}H_{19}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) und Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428) beim Kochen, neben Benzaldehyd (WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 630). — Nadelbüschel (aus Äther durch Petroläther). F: 99—101°. Leicht löslich in Benzol.

Acetaminoterephthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus Aminoterephthalsäure und Essigsäureanhydrid (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 814). Eine weitere Bildung s. im Artikel Aminoterephthalsäure. — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei ca. 256° und zersetzt sich bei ca. 300° ohne zu schmelzen (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 86). Zersetzt sich bei ca. 355° (C.-SP.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,8 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1335). — Gibt bei der Verseifung durch Schwefelsäure in verd. alkoh. Lösung Aminoterephthalsäure neben einer bei 59° schmelzenden Verbindung (B., W., SI.). — $KC_{10}H_8O_5N + H_2O$. Schuppen (C.-SP.). — $Ag_2C_{10}H_7O_5N$ (C.-SP.).

2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Acetamino-terephthal-4-methylestersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren des 2-Amino-terephthalsäure-methylesters-(4) (s. o.) (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 816). — F: 207—208° (korr.) (WEGSCHEIDER, FALTIS, *M.* **33** [1912], 196; vgl. C.-SP.).

Acetaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung des Aminoterephthalsäure-dimethylesters (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 816). — F: 167°.

2.5-Diamino-terephthalsäure $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester (S. 560) entsteht aus 2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid, Bd. X, S. 897) durch Behandlung mit 2 At.-Gew. Brom in konz. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **19**, 430) bei 40—50° (BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1135); man verseift den Diäthylester durch Kochen mit Kalilauge in alkoh. Lösung (BÖNIGER, *B.* **21**, 1765) oder durch Kochen mit wäßr. Alkalilauge (Bo., D.). — Grüngelbe Prismen. Unschmelzbar (Bö.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Bö.), löslich in Glycerin (Bo., D.); löslich in kaustischen Alkalien (Bo., D.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung

$$\begin{matrix} O \cdot OC \\ CH_3 \cdot C{=}N \end{matrix} \!\!> C_6H_2 <\!\! \begin{matrix} N{=}C \cdot CH_3 \\ CO \cdot O \end{matrix}$$

(Syst. No. 4641) (Bo., NELSON, *Am. Soc.* **29**, 735). — $C_8H_8O_4N_2 + 2HCl$. Tafeln. Verliert an der Luft leicht die Salzsäure (Bö.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $\cdot NH_2$ rechts, $H_2N \cdot$ links, CO_2H unten)

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dinitro-terephthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 853) mit Zinn und Salzsäure (HAEUSSERMANN, MARTZ, *B.* **26**, 2984). Eine zweite Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Orangerote und gelbe Nadeln (aus Alkohol) (H., M.; BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1135). Die gelbe Form geht bei erneutem Umkrystallisieren aus Alkohol in die rote Form über (H., M.; Bo., D.). F: 168° (BAEYER, *B.* **19**, 431; H., M.). Schwer löslich in Alkohol und Äther mit brauner Farbe und gelber Fluorescenz (BAE.); mäßig löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Aceton, heißem Eisessig und in Chloroform (Bo., D.). — Beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) im Einschlußrohr auf 200—210° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4142) (Bo., NELSON, *Am. Soc.* **29**, 735).

HN—CO—C_6H_2—N=CH; HC=N—C_6H_2—CO—NH

2.5 - Bis - acetamino - terephthalsäure - diäthylester $C_{16}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 734). Beim Kochen von 2.5-Bis-[ω-phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester (s. u.) mit Essigsäureanhydrid, neben dem 2.5-Bis-diacetylamino-terephthalsäure-diäthylester (s. u.) (B., N., *Am. Soc.* **29**, 733). — Gelblichweiße grün fluorescierende Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.5 - Bis - acetamino - terephthalsäure - bis - isoamylamid $C_{22}H_{34}O_4N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO \cdot NH \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester beim Erwärmen mit Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) (B., N., *Am. Soc.* **29**, 736). Aus der Verbindung $CH_3 \cdot C(=N) \cdot O \cdot OC > C_6H_2 < N{=}C \cdot CH_3 \cdot CO \cdot O$ (Syst. No. 4641), erhalten durch Kochen von 2.5-Diamino-terephthalsäure mit Essigsäureanhydrid, durch Einw. von Isoamylamin (B., N., *Am. Soc.* **29**, 737). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 246°, schmilzt bei ca. 255° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol. — Geht beim Kochen mit verd. Kalilauge in die Verbindung der nebenst. Formel (Syst. No. 4142) über.

$C_5H_{11} \cdot N$—CO—C_6H_2—N=C·CH_3; $CH_3 \cdot C$=N—C_6H_2—CO—N·C_5H_{11}

2.5 - Bis - diacetylamino - terephthalsäure - diäthylester $C_{20}H_{24}O_8N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N]_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-[ω-phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, neben dem 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester (B., N., *Am. Soc.* **29**, 733). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208° (korr.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

2.5-Bis-[ω-phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (B., N., *Am. Soc.* **29**, 732). — Hellgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 262° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in 2.5-Bis-diacetylamino-terephthalsäure-diäthylester (s. o.) und 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester (s. o.) über. Beim Erhitzen mit Anilin im Einschlußrohr auf 225° entsteht die Verbindung der nebenst. Formel (Syst. No. 4171).

$C_6H_5 \cdot N$—CO—C_6H_2—NH—CO; OC—NH—C_6H_2—CO—N·C_6H_5

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Phenylmalonsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 854).

4.6 - Dinitro - 3 - anilino - phenylmalonsäure - diäthylester $C_{19}H_{19}O_8N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 855) und Anilin (JACKSON, ROBINSON, *Am.* **11**, 102). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. — $NaC_{19}H_{18}O_8N_3$ (bei 100°). Rot.

2-Brom-4.6-dinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_8N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5.6-Dibrom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 89° (Bd. IX, S. 855) und 2 Mol.-Gew. Anilin bei 100° (JACKSON, BANCROFT, *Am.* **12**, 299; vgl. J., *Am.* **12**, 309 Anm. 1). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol.

2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Verreiben von 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 856) mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* **14**, 354). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

2. ***Aminoderivate der 5-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (Uvitinsäure)*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 864).

2-Amino-5-methyl-isophthalsäure, 2-Amino-uvitinsäure[1] $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-uvitinsäure (Bd. IX, S. 864) durch Zinn und Salzsäure (Böttinger, *B.* **9**, 807; *A.* **189**, 181). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt bei 255°. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in 2-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513) überführen.

CO_2H; $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot CO_2H$

4-Amino-5-methyl-isophthalsäure, 4-Amino-uvitinsäure[1] $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-uvitinsäure (Bd. IX, S. 864) mit Zinn und Salzsäure (Böttinger, *B.* **9**, 808; **13**, 1934; *A.* **189**, 176). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°; schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in 4-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513) überführen.

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivat der Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 865).

4-Acetamino-phenylbernsteinsäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduzieren von 4-Nitro-phenylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 868) mit Zinnchlorür und Salzsäure und Acetylieren des Produktes (Fichter, Walter, *B.* **42**, 4313). — Krystalle. F: 218°.

2. ***Aminoderivate der β-Phenyl-isobernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 868).

β-[4-Amino-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Amino-benzylmalonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man behandelt 4-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 870) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und leitet Chlorwasserstoff in die entzinnte und eingeengte Lösung (Abderhalden, Brossa, *B.* **42**, 3412). — Platten. F: 213,5° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Prismen. Schmilzt gegen 178,4° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

β-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure, β-Anilino-benzylmalonsäure $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von β-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester (s. u.) mit der Lösung von 2 Mol.-Gew. Kali in absol. Alkohol (Goldstein, *B.* **28**, 1453). Die Trinatriumverbindung entsteht aus dem β-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (G., *B.* **29**, 816). — Beim Versetzen der Salze mit Säuren erfolgt sofort Zerlegung in Anilin, Benzaldehyd und Malonsäure (G., *B.* **28**, 1454). — $Na_3C_{16}H_{12}O_4N$ (G., *B.* **29**, 816). — $K_2C_{16}H_{13}O_4N$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (G., *B.* **28**, 1454). — $Ag_2C_{16}H_{13}O_4N$. Niederschlag (G., *B.* **28**, 1454).

Monomethylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus Benzalmalonsäure-monomethylester, gelöst in Benzol, und Anilin (Blank, *B.* **28**, 146). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{17}H_{17}O_4N$. Nädelchen. F: 97,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 892), gelöst in wenig Benzol, und Anilin; man läßt 3—4 Stdn. stehen (Blank, *B.* **28**, 146). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 117—118°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — $C_{18}H_{19}O_4N + HCl$. Krystallinisch.

Diäthylester $C_{20}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Anlagerung von Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) an Malonsäure-diäthylester (Schiff, *B.* **31**, 607). Beim Zusammenbringen molekularer Mengen Benzalmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 892) und Anilin in wenig Benzol (Goldstein, *B.* **28**, 1451). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 98—100°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G.). — $C_{20}H_{23}O_4N + HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser sofort zerlegt (G.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Uvitinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864 Anm. 1.

β-o-Toluidino-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester, β-o-Toluidino-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{25}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Stehen von Benzalmalonsäure-diäthylester, gelöst in wenig Benzol, mit 1 Mol.-Gew. o-Toluidin (GOLDSTEIN, *B.* **28**, 1454). — Prismen (aus Alkohol). F: 67,5°.

β-p-Toluidino-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester, β-p-Toluidino-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{25}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Zusammenbringen der berechneten Mengen Benzalmalonsäure-diäthylester und p-Toluidin in wenig Benzol (GOLDSTEIN, *B.* **28**, 1454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—82°.

α-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure-dimethylester, α-Anilino-benzylmalonsäure-dimethylester $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge durch längeres Erwärmen von Anilinomalonsäure-dimethylester (Bd. XII, S. 507) mit Benzylchlorid und Natriummethylat in Methylalkohol (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 516). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 94°.

α-[2-Carboxy-benzamino]-β-phenyl-isobernsteinsäure, α-[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure $C_{18}H_{15}O_7N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-α-benzyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) durch Erwärmen mit Natronlauge (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 33). — F: 160—165° (Zers.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Phenylalanin (S. 498), Phthalsäure und Kohlendioxyd.

α-[2-Carboxy-benzamino]-β-[3.5-dibrom-phenyl]-isobernsteinsäure, 3.5-Dibrom-α-[2-carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure $C_{18}H_{13}O_7NBr_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_3Br_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus α-Phthalimido-α-[3.5-dibrom-benzyl]-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade (WHEELER, CLAPP, *Am.* **40**, 342). — Prismen. Beginnt bei 110° Kohlendioxyd abzuspalten. Geht beim Erwärmen mit Wasser in N-[2-Carboxy-benzoyl]-β-[3.5-dibrom-phenyl]-alanin (S. 505) über.

α-Anilino-β-[2-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure-dimethylester, 2-Nitro-α-anilino-benzylmalonsäure-dimethylester $C_{18}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. gelindes Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von 2,3 g Natrium mit 22 g Anilinomalonsäure-dimethylester (Bd. XII, S. 507) und 17,15 g 2-Nitro-benzylchlorid (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 516). — Prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 157°. Schwer löslich in Methylalkohol, Äther. — Wird von Zinkstaub in Eisessig-Salzsäure zu 3-Anilino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3442) reduziert.

4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***Aminoderivate der β-Phenyl-glutarsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 878).

β-[3-Amino-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 513; MEERWEIN, SCHROETER, *B.* **40**, 1587) oder mit Schwefelammonium (M., SCH.). Man reduziert 3-Nitro-benzaldimalonsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 1000) in Alkohol mit amalgamiertem Aluminium und verseift den erhaltenen 3-Amino-benzaldimalonsäure-tetraäthylester mit Salzsäure (K., *J. pr.* [2] **75**, 512). — Nadeln (aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser). F: 214,5° (Zers.) (M., SCH.). — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 100—101° (K.).

Dimethylester $C_{13}H_{17}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Oktaeder (aus Benzol + Petroläther). F: 46° (MEERWEIN, SCHROETER, *B.* **40**, 1587).

β-[4-Amino-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2075; KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 515) oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung bei 60° (SCH., M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 217° (Zers.) (SCH., M.). — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag (SCH., M.). — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystallinisch (SCH., M.). F: 224—225° (K.).

Dimethylester $C_{13}H_{17}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Benzol-Petroläther). F: 63° (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2075).

β-[4-Acetamino-phenyl]-glutarsäure-dimethylester $C_{15}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von β-[4-Amino-phenyl]-glutarsäure-dimethylester mit Essigsäureanhydrid (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2075). — Blätter (aus Wasser). F: 103°.

β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei energischer Behandlung der ammoniakalischen Lösung von β-[2.4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 880) mit Schwefelwasserstoff (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2675). — Rote fächerartige Krystalle. F: 185°. — Liefert beim Entamidieren β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879).

β-[2.4-Diamino-phenyl]-glutarsäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5 g β-[2.4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 880) mit 35 g Zinnchlorür in alkoh.-salzsaurer Lösung (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **35**, 2077). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_{11}H_{12}O_4N_2 + H_2O$.

2. ***Aminoderivate der Methyl-benzyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 881).

Methyl-[α-benzalamino-benzyl]-malonsäure-äthylester-nitril, β-Benzalamino-β-phenyl-α-cyan-isobuttersäure-äthylester $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Cyan-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 630) und Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in alkoh. Lösung (BECCARI, *C.* **1903** II, 713). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 195° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser.

Methyl-[α-benzalamino-benzyl]-malonsäure-amid-nitril, β-Benzalamino-β-phenyl-α-cyan-isobuttersäure-amid $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. α-Cyan-propionsäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Ammoniak (neben einem bei 210° schmelzenden Isomeren) (BECCARI, *C.* **1903** II, 713). Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. α-Cyan-propionsäure-amid (Bd. II, S. 630) und Ammoniak (B.). Aus 1 Mol.-Gew. α-Cyan-propionsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid in Alkohol (B.). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, weniger löslich in Chloroform, Äther und Benzol. Durch Alkalien und verdünnte Säuren spaltbar unter Bildung von Benzaldehyd und Ammoniak.

3. ***Aminoderivat der 2.4.6-Trimethyl-isophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 884).

5-Amino-2.4.6-trimethyl-isophthalsäure-dinitril, eso-Amino-mesitylen-eso-dicarbonsäure-dinitril $C_{11}H_{11}N_3 = H_2N \cdot C_6(CH_3)_3(CN)_2$. *B.* Aus eso-Nitro-mesitylen-eso-dicarbonsäure-dinitril (Bd. IX, S. 884) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÜSTER, STALLBERG, *A.* **278**, 222). — Blättchen (aus Alkohol). F: 261°.

5. Aminoderivat der β-p-Tolyl-glutarsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 887).

β-[5-Nitro-3-amino-4-methyl-phenyl]-glutarsäure $C_{12}H_{14}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Man macht eine Lösung von β-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 887) mit Ammoniak schwach alkalisch, erhitzt auf 70° und behandelt ohne weiteres Erhitzen mit Schwefelwasserstoff (AVERY, UPSON, *Am. Soc.* **30**, 1427). — Gelblichbraune Nadeln (aus Wasser). F: 201°. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_6N_2$.

e) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 891).

4-Dimethylamino-benzalmalonsäure-dinitril $C_{12}H_{11}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus molekularen Mengen 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Malonitril in Alkohol bei Gegenwart von etwas Soda (WALTER, *B.* **35**, 1320) oder in Gegenwart von Piperidin (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3577). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179° (W.), 179—180° (S., L.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther; kaum löslich in Wasser (W.); löslich in konz. Schwefelsäure farblos, in verdünnter hellgelb (S., L.). — Färbt in essigsaurer Lösung Wolle intensiv gelb (S., L.).

4-Diäthylamino-benzalmalonsäure-amid-nitril $C_{14}H_{17}ON_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) mit Cyanacetamid (Bd. II, S. 589) beim Erhitzen mit einigen Tropfen Piperidin (SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2171). — Citronen-

gelbe Prismen (aus wenig Alkohol). F: 134,5°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester.

4-Diäthylamino-benzalmalonsäure-dinitril $C_{14}H_{15}N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd und Malonitril in wenig Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (S., M., *B.* **39**, 2169). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Chloroform, Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol.

β-Amino-benzalmalonsäure $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CO_2H)_2$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)_2$ (Imid der Benzoylmalonsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B. β-Amino-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Amino-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ als β-Imino-α-cyan-hydrozimtsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Bd. X, S. 861), β-Methylamino-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Methylamino-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ als β-Methylimino-α-cyan-hydrozimtsäure-methylester (Bd. X, S. 861), β-Anilino-benzalmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ als β-Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Bd. XII, S. 536), β-o und p-Toluidino-benzalmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ als β-o und p-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Bd. XII, S. 825 und 973), β-(α und β-Naphthylamino)-benzalmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ als β-(α und β-Naphthylimino)-benzylmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Bd. XII, S. 1251 und 1304).

2.4-Bis-dimethylamino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 2.4-Bis-dimethylamino-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{16}H_{21}O_2N_3 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) mit Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) in Alkohol in Gegenwart einiger Tropfen konz. Sodalösung (Sachs, Appenzeller, *B.* **41**, 101). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110—112°. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester.

2.4-Bis-dimethylamino-benzalmalonsäure-dinitril $C_{14}H_{16}N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd und Malonitril in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (S., A., *B.* **41**, 102). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Äther und Ligroin, sonst leicht löslich.

2. ***Aminoderivat der α-[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{10}H_8O_4 = CH_2:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 899).

β-Anilino-α-[2-carbäthoxy-phenyl]-acrylsäure-äthylester, α-Anilinomethylen-homophthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Phenylimino-α-[2-carbäthoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (α-Phenyliminomethyl-homophthalsäure-diäthylester) $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XII, S. 537.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivat der γ-Phenyl-vinylmalonsäure (Styrylmalonsäure)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 901).

γ-Amino-γ-phenyl-vinylmalonsäure-äthylester-nitril, γ-Amino-γ-phenyl-α-cyan-vinylessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit γ-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 865.

2. ***Aminoderivat der γ-Phenyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure-mononitril, β-Amino-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 866.

3. ***Aminoderivat der 2-Methyl-benzalmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 902).

β-Amino-β-o-tolyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-β-o-tolyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 868.

4. ***Aminoderivat der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 903).

3-[x-Amino-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion der 3-[x-Nitro-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 904) mit Ferrosulfat bei Gegenwart von Ammoniak (BUCHNER, PERKEL, *B.* **36**, 3780). — Krystalldrusen. Bräunt sich bei 220°, schmilzt nicht bis 300°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in zuerst alkalischer, schließlich schwach schwefelsaurer Lösung die trans-Form der Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Bd. IX, S. 971). — $C_{11}H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-[x-Amino-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (B., P., *B.* **36**, 3781). — $C_{13}H_{15}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***Aminoderivat der γ-Phenyl-propylidenmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-methyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 869.

2. ***Aminoderivat der γ-o-Tolyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-o-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-o-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 870.

3. ***Aminoderivat der γ-m-Tolyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-m-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-m-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 870.

4. ***Aminoderivat der γ-p-Tolyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-p-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-p-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd X, S. 870.

4. Aminoderivat der γ-Phenyl-butylidenmalonsäure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-äthyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 871.

f) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Aminoderivate der Cinnamalmalonsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 912).

2-Amino-cinnamalmalonsäure $C_{12}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-cinnamalmalonsäure (Bd. IX, S. 913) mit Ferrosulfat und Ammoniak (FECHT, *B.* **40**, 3901). — Orangegelbe Nadeln. F: 175°. — $NH_4C_{12}H_{11}O_4N$. Orangegelbe Nadeln. Wird beim Trocknen orangerot und zersetzt sich im Vakuum bei 90° unter Aufkochen.

4-Amino-cinnamalmalonsäure $C_{12}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-cinnamalmalonsäure (Bd. IX, S. 914) mit Ferrosulfat und Ammoniak (FECHT, *B.* **40**, 3901). — Braune Nadeln. F: 190°. Löslich in Essigsäure und in alkoh. Salzsäure mit roter Farbe. — Das braunrote Ammoniumsalz ist sehr wenig löslich.

2. Aminoderivate der α.α'-Benzal-di-crotonsäure $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C(CO_2H):CH \cdot CH_3]_2$.

α.α'-Benzal-bis-[β-amino-crotonsäure-nitril] $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$ ist desmotrop mit Benzal-bis-[imino-buttersäure-nitril] $C_6H_5 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$, Bd. X, S. 905.

α.α'-[3-Nitro-benzal]-bis-[β-amino-crotonsäure-nitril] $C_{15}H_{15}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$ ist desmotrop mit [3-Nitro-benzal]-bis-[imino-buttersäure-nitril] $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$, Bd. X, S. 905.

g) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Aminoderivat der Naphthalsäure $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 918).

4-Amino-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Amino-naphthalsäure $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4-Nitro-naphthalsäure (Bd. IX, S. 920) oder deren Anhydrid (Syst. No. 2482) in Alkohol und gießt in eine Lösung von 4 Tln. Zinnchlorür in 4 Tln. Salzsäure (D: 1,19), darauf erhitzt man 1 Stunde zum Sieden (GRAEBE, BRIONES, *A.* **327**, 83). — F: 200°. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Kalk entsteht α-Naphthylamin.

[Strukturformel: HO_2C, CO_2H, NH_2]

2. Aminoderivat der α.α'-Cinnamal-di-crotonsäure $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[C(CO_2H):CH \cdot CH_3]_2$.

α.α'-Cinnamal-bis-[β-amino-crotonsäure-nitril] $C_{17}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$, ist desmotrop mit α.α'-Cinnamal-bis-[β-imino-buttersäure-nitril] $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$, Bd. X, S. 908.

h) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. *Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')* $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 922).

4-Amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4-Amino-diphensäure $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-diphensäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (STRASBURGER, *B.* **16**, 2347; J. SCHMIDT, AUSTIN, *B.* **36**, 3733). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 277° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser (J. SCHM., AU.). — Beim Destillieren des salzsauren Salzes mit Kalk entsteht 2-Amino-fluoren (Bd. XII, S. 1331) (ST.). Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 4-Oxy-diphensäure (Bd. X, S. 527) (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3770), bei der Einw. von Kupferchlorür in konz. Salzsäure 4-Chlor-diphensäure (Bd. IX, S. 924) (J. SCHM., SCHA., *B.* **39**, 3895). 4-Amino-diphensäure liefert beim Kochen mit Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol im Wasserstoffstrom N-[2.2'-Dicarboxy-diphenylyl-(4)]-α.α'-dimethyl-pyrrol (Syst. No. 3048); analog wie Acetonylaceton reagiert β-Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) (J. SCHM., SCHA., *B.* **40**, 3005). — $C_{14}H_{11}O_4N + HCl$. Blättchen (ST.).

[Strukturformel: HO_2C, CO_2H, $\cdot NH_2$]

x.x-Dinitro-5-amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_8N_3 = H_2N \cdot C_{12}H_5(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht 3-Amino-phenanthrenchinon (S. 220) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, gibt zu der Lösung Salpetersäure (D: 1,35) und kocht eine Viertelstunde; man gießt in Wasser und dampft die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3695). — Platten (aus Wasser). F: 200—201° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkalien mit gelber Farbe.

6-Amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 6-Amino-diphensäure $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitrodiphensäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3738). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°; sehr wenig löslich in Wasser (J. SCHM., K.). — Nicht diazotierbar (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3769).

[Strukturformel: HO_2C, CO_2H, NH_2]

4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.4'-Diamino-diphensäure, Benzidin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dinitro-diphensäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (STRUVE, *B.* **10**, 76; SCHULTZ, *A.* **196**, 26). Bei mehrstündigem Kochen von Azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2214) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* **7**, 1609; vgl. KUSSEROW, *B.* **23**, 913). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2139) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* **196**, 19). Beim Kochen von Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2080) mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **7**, 1611). Beim Erwärmen von Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(3.3') mit Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (KUSSEROW, *B.* **23**, 913). Man kocht 5 kg 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) mit 25 kg Natronlauge von 40° Bé und 40 kg Wasser, bis eine abgekühlte Probe an Äther nichts mehr abgibt, setzt ca. 5 kg Zinkstaub bis zur Entfärbung zu, säuert mit ca. 36 kg roher Salzsäure an und filtriert; auf dem Filter bleibt das sehr schwer lösliche salzsaure Salz der Diphenylin-dicarbonsäure-(4.2')(?) (S. 568); aus dem Filtrat fällt man das gelöste Zink mit Soda; man versetzt das sodaalkalische Filtrat mit Natriumacetat und fällt die 4.4'-Diamino-diphensäure mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 69541; *Frdl.* **3**, 26). Man nitriert Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) mit rauchender Salpetersäure, oxydiert das entstandene Gemisch von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon und 2.5-Dinitro-phenanthrenchinon [1]) mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zu 4.4'-Dinitro-diphensäure und 4.6'-Dinitro-diphensäure (vgl. Bd. IX, S. 925 Anm. 1, sowie KUHN, ALBRECHT, *A.* **455** [1927], 281) und reduziert mit Zinn und rauchender Salzsäure; löst man die entstandenen salzsauren Salze der 4.4'- und 4.6'-Diamino-diphensäure in heißem Wasser und läßt die Lösung 1—2 Tage stehen, so scheidet sich die 4.6'-Diamino-diphensäure infolge Dissoziation ihres salzsauren Salzes vollständig ab; man dampft das Filtrat davon nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff ein und erhält das Bis-hydrochlorid der 4.4'-Diamino-diphensäure (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **38**, 3771; J. SCHM., Privatmitteilung). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser) (GR.). Kaum löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol (GR.). Zersetzt sich bei 170° unter teilweisem Schmelzen und Bildung einer amorphen unlöslichen Aminosäure, die beim Erhitzen mit Kalk 2.7-Diamino-fluoren (Bd. XIII, S. 266), aber kein Benzidin liefert (SCHULTZ, *A.* **196**, 31; **203**, 99; vgl. GR.). Zerfällt beim Erhitzen mit Ätzkalk oder Ätzbaryt in Kohlendioxyd, Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und 2.7-Diamino-fluoren, während beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Ätzbaryt fast nur Benzidin entsteht (SCHU., *A.* **196**, 29, 30; **203**, 99; vgl. GR.). Beim Erhitzen der 4.4'-Diamino-diphensäure mit Natronkalk wird fast gar kein Benzidin, sondern im wesentlichen 2.7-Diamino-fluoren erhalten, gleichzeitig tritt Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak ein (SCHU., *A.* **196**, 30; **203**, 99; vgl. STRUVE). Läßt sich diazotieren; die Lösung des Bis-diazoniumchlorids gibt beim Verkochen 4.4'-Dioxy-diphensäure (Bd. X, S. 565) (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3771) und beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure 4.4'-Dijod-diphensäure (Bd. IX, S. 924) (SCHU., *A.* **196**, 21). Verwendung von 4.4'-Diamino-diphensäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: PAUL, D. R. P. 41819; *Frdl.* **1**, 505; BEYER & KEGEL, D. R. P. 44089; *Frdl.* **2**, 247. 4.4'-Diamino-diphensäure gibt beim Kochen mit Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat die Verbindung

$$\begin{matrix} HC:C(CH_3) \\ HC:C(CH_3) \end{matrix} > N - C_6H_3(CO_2H) - C_6H_3(CO_2H) - N < \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}$$

(Syst. No. 3048); analog wie Acetonylaceton reagiert Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) (J. SCHM., SCHALL, *B.* **40**, 3007). — $Ag_2C_{14}H_{10}O_4N_2 + H_2O$. Blättchen (GRIESS). — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + 2\,HCl$. Säulen (GR.). — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Gelbe Tafeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GR.).

4.6'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.6'-Diamino-diphensäure, Diphenylin-dicarbonsäure-(6.2') [2]) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel [3]). *B.* Man reduziert 4.6'-Dinitro-diphensäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (SCHAD, *B.* **26**, 219; J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3747). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4.4'-Diamino-diphensäure (s. o.). — Nadeln (aus der heißen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Essigsäure). Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (SCHAD). Nahezu unlös-

[1]) In Bd. VII, S. 808 auf Grund der damaligen Konstitutionsauffassung als 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon aufgeführt.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIII, S. 211.

[3]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455** [1927], 281 und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

lich in allen organischen Lösungsmitteln (SCHAD). — Wird bei 250° weder von konz. Salzsäure noch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor verändert (SCHAD). Von den beiden Aminogruppen der 4.6′-Diamino-diphensäure ist nur eine diazotierbar (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3769); das Diazoniumsalz gibt beim Verkochen seiner wäßr. Lösung 6′-Amino-4-oxy-diphensäure (S. 643) (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3773). — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + 2\,HCl$. Prismen. Zerfällt beim Erhitzen auf 150°, sowie beim Kochen mit Wasser in 4.6′-Diamino-diphensäure und Chlorwasserstoff (SCHAD).

2. ***Aminoderivat der Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3′)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 926).

4.4′-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.3′), Benzidin-dicarbonsäure-(2.3′) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Azobenzol-dicarbonsäure-(2.3′) (Syst. No. 2139) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3598). — Nicht in reinem Zustand erhalten. Krystallinische Flocken (aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Natriumacetat). Schmilzt erst bei hoher Temperatur. Läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + 2\,HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in konz. Salzsäure.

HO_2C CO_2H
$H_2N \cdot C_6H_3 - C_6H_3 \cdot NH_2$

3. ***Aminoderivat der Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4′)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 926).

4.2′-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.4′) (?), Diphenylin-dicarbonsäure-(4.2′) (?) [1] $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 4.4′-Diamino-diphensäure (S. 567). — Nadeln (aus Natriumacetatlösung); verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; sehr wenig löslich (Höchster Farbw., D. R. P. 69541; *Frdl.* **3**, 26). — $NaC_{14}H_{11}O_4N_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser (H. F.). — Salzsaures Salz. Schwer löslich in Wasser (H. F.).

H_2N CO_2H
$HO_2C \cdot C_6H_3 - C_6H_3 \cdot NH_2$ (?)

Vgl. auch die im Anschluß an Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(3.3′), Syst. No. 2080, aufgeführte Säure $C_{14}H_{12}O_4N_2$.

4. ***Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3′)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 927).

4.4′-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3′), Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2080) mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **7**, 1612; LÖWENHERZ, *B.* **25**, 2797) oder mit mäßig verd. Schwefelsäure (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* **352**, 129). Man reduziert 2-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei 35—40°, filtriert das Zinksalz ab, zersetzt es mit Soda und behandelt die sodaalkalische Lösung mit Säure (HELLER, *B.* **41**, 2690). Man unterwirft 2-Nitro-benzoesäure in alkal. Lösung der elektrolytischen Reduktion bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung, übersättigt die alkal. Reaktionslösung mit verd. Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade; man filtriert die gleichzeitig entstandene Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2214) ab und gewinnt aus dem Filtrat die Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) (LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1896 I**, 902). — *Darst.* Man erhitzt ungefähr gleiche Gewichtsmengen 2-Nitro-benzoesäure, Natronlauge von 40° Bé und Wasser auf 100°, setzt nach und nach eine der angewendeten 2-Nitro-benzoesäure ungefähr gleiche Menge Zinkstaub zu und erhitzt weiter, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung gibt; dann gießt man in überschüssige Salzsäure und kocht auf; nach dem Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 43524; *Frdl.* **2**, 449; vgl. auch BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2574). — Nadeln (aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure). Schmilzt bei ca. 300° und zersetzt sich dann (SCH., R., V.); F: 275° (LÖB); verkohlt, rasch erhitzt, bei ungefähr 250° (LÖWENHERZ). Wenig löslich in Alkohol und Äther (G., *B.* **7**, 1612). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (SCH., R., V.) sowie beim Kochen in Glycerinlösung (B., v. R.) glatt in Benzidin über. Auch das Bariumsalz der Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Benzidin und Kohlensäure (G., *B.* **21**, 983). Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) läßt sich in mineralsaurer Lösung durch salpetrige Säure bezw. Natriumnitrit in Bis-diazoniumsalze $HO_2C \cdot C_6H_3(N_2 \cdot Ac) \cdot C_6H_3(N_2 \cdot Ac) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2201) überführen (G., *B.* **21**, 982; B., v. R.). Über Disazofarbstoffe aus diazotierter Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) vgl. B. A. S. F., D. R. P. 43524, 54662; *Frdl.* **2**, 400, 449. Erwärmt man das Alkalisalz der Benzidin-dicarbonsäure-(3.3′) mit chloressig-

HO_2C CO_2H
$H_2N \cdot C_6H_3 - C_6H_3 \cdot NH_2$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Diphenylin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIII, S. 211.

saurem Alkali in wäßr. Lösung, so bildet sich ein Glycinderivat, welches sich in eine indigoartig konstituierte Verbindung überführen läßt (MOIR, *Chem. N.* **86**, 277; Höchster Farbw., D. R. P. 168301; *C.* **1906** I, 1204). — Platindoppelsalz. Hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln (G., *B.* **7**, 1612).

4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $[-C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') in gut gekühlter, konzentrierter und stark ätzalkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2582). — F: 300° (unscharf). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4.4'-Bis-benzamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{28}H_{20}O_6N_2$ = $[-C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B., v. R., *B.* **31**, 2582). — F: 302—304°. Sehr wenig löslich. — $(NH_4)_2C_{28}H_{18}O_6N_2 + 2H_2O$.

5. ***Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{14}H_{10}O_4$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 927).

2.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (Bd. IX, S. 928) mit Zinn und konz. Salzsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 650). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 307—309°. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform, schwer löslich in Aceton, Eisessig; ca. 5 g lösen sich in 1 l Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Arsensäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure Dichinolyl-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (Syst. No. 3678). — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + HCl$. Unlöslich in kaltem Wasser.

H_2N NH_2
$HO_2C\cdot C_6H_3 - C_6H_3\cdot CO_2H$

2.2'-Bis-acetamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $[-C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch kurzes Kochen der 2.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. geschmolzenem Natriumacetat (J., N., *B.* **42**, 651). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aceton. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***Aminoderivate der Diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 928).

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester $C_{21}H_{26}O_4N_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester (S. 641) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (GUYOT, MICHEL, *C. r.* **148**, 231). — Blättchen. F: 166°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylessigsäure (S. 540) übergeführt.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester $C_{23}H_{30}O_4N_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (G., M., *C. r.* **148**, 231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 93°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylessigsäure übergeführt.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester $C_{23}H_{30}O_4N_2 = \frac{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}{(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4}>C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Diäthylanilin oder aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (G., M., *C. r.* **148**, 231). — Nadeln. F: 121°.

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester $C_{25}H_{34}O_4N_2 = \frac{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}{(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Diäthylanilin oder aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (G., M., *C. r.* **148**, 231). — Krystalle. F: 82°.

4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester $C_{25}H_{34}O_4N_2$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (G., M., *C. r.* **148**, 231). — Prismen. F: 98°.

4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester $C_{27}H_{38}O_4N_2$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (G., M., *C. r.* **148**, 231). — Prismen. F: 82,5°.

2. ***Aminoderivat der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')*** $C_{15}H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 929).

x.x'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4') $C_{15}H_{14}O_4N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Reduktion der x.x'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4') (Bd. IX, S. 929) mit Zinnchlorür in Alkohol (LIMPRICHT, *A.* **309**, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}O_4N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 292°. — $C_{15}H_{14}O_4N_2 + H_2SO_4$. Nadeln.

3. ***Aminoderivate der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{15}H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 929).

4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Dimethylester (s. u.) durch alkoh. Natron (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 254). Aus N.N'-Methylen-dianthranilsäure (S. 332) bei 6-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (HELLER, FIESSELMANN, *A.* **324**, 127). — Nadeln oder Stäbchen. F: 254° (Gasentw.); schwer löslich in Eisessig, kaum löslich in anderen Mitteln (H., F.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° 4.4'-Diamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 238) (H., F., *A.* **324**, 136). Läßt sich diazotieren und dann in Azoverbindungen überführen (H., F., *A.* **324**, 129). — $(NH_4)_2C_{15}H_{12}O_4N_2$ (M.). — $CaC_{15}H_{12}O_4N_2$. Stäbchen. Schwer löslich in Wasser (H., F.). — $C_{15}H_{14}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 220°; wird beim Lösen in Wasser dissoziiert (H., F.).

(Formel: HO_2C, CO_2H / $H_2N \cdot C_6H_3 - CH_2 - C_6H_3 \cdot NH_2$)

Monomethylester $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Methylen-di-anthranilsäure-dimethylester (S. 332) bei längerem Kochen mit 15%iger Salzsäure (M., *J. pr.* [2] **63**, 256). — Bräunliche Nädelchen. F: 178—179°. In Äther ziemlich schwer löslich. — Ammoniumsalz. Nädelchen (aus Alkohol). — $AgC_{16}H_{15}O_4N_2$.

Dimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und methylalkoholischer Salzsäure beim Erwärmen (H., F., *A.* **324**, 130). Aus N.N'-Methylen-di-anthranilsäure beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (H., F., *A.* **324**, 131). Aus N.N'-Methylen-di-anthranilsäure-dimethylester durch heiße 15%ige Salzsäure (M., *J. pr.* [2] **63**, 248). — Nadeln (aus Ligroin), Blättchen oder Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 147° (M.; H., F.). In der Hitze wenig beständig (M.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (H., F.). — $C_{17}H_{18}O_4N_2 + 2HCl$. Weißer Niederschlag. Färbt sich am Licht gelb; wird beim Lösen in Wasser hydrolytisch gespalten (M.).

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (H., F., *A.* **324**, 130). Aus dem salzsauren Salz der 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') beim Kochen mit absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H., F.). Aus N.N'-Methylen-dianthranilsäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (H., F.). — F: 109°. — Sulfat. Nadeln.

4.4'-Bis-acetamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{19}H_{18}O_6N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung (H., F., *A.* **324**, 131). — Krystalle (aus Eisessig). F: 259—261°. Sehr wenig löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Natriumacetatlösung; unlöslich in Salzsäure.

Dimethylester $C_{21}H_{22}O_6N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 250). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161—163°.

4.4'-Bis-benzamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{29}H_{22}O_6N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (H., F., *A.* **324**, 132). — Nadeln (aus Eisessig). F: 268° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Pyridin, in siedendem Aceton und Alkohol, kaum löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{31}H_{26}O_6N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester durch Benzoylchlorid in Pyridin (M., *J. pr.* [2] **63**, 251). — Bräunliche Nädelchen. F: 221,5°.

4.4'-Bis-[carboxymethyl-amino]-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)] $C_{19}H_{18}O_8N_2$ = $CH_2[C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Tetraäthylesters (S. 571) (HELLER, *C.* **1903 II**, 835). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, sehr wenig in Äther, Benzol. Löslich in konz. Salzsäure, durch Wasser wieder fällbar. — Läßt sich durch Schmelzen mit Kali und nachfolgender Einw. der Luft in eine indigoähnliche Verbindung $(C_{17}H_{10}O_2N_2)_x$ (S. 571) überführen.

Verbindung $(C_{17}H_{10}O_2N_2)_x$. *B.* Man schmilzt 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)] mit Kali bei 240—270° und behandelt die in Wasser gelöste Schmelze mit Luft (H., *C.* **1903** II, 835). — Grüner und dunkler als Indigo. Nicht schmelzbar und nicht sublimierbar. Etwas löslich in Eisessigschwefelsäure, sonst unlöslich. — Läßt sich zu einer Leukoverbindung reduzieren. Ist schwerer sulfurierbar als Indigo.

4.4'-Bis-[carbomethoxymethyl-amino]-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester, 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester] $C_{23}H_{26}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)] mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (H., *C.* **1903** II, 835). — Nadeln, die bei 142—143° erweichen. Schwer löslich in Äther, Ligroin, sehr leicht in Aceton, Chloroform.

4.4'-Bis-[carbäthoxymethyl-amino]-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester, 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester] $C_{27}H_{34}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man erhitzt 195 g Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) mit 40 g 40%iger Formaldehydlösung, 1000 g absol. Alkohol und 400 g gesättigter alkoh. Salzsäure 8—10 Stunden am Rückflußkühler; das beim Erkalten auskrystallisierende Estergemisch wird mit Sodalösung gewaschen und mit Äther ausgezogen; die äther. Lösung hinterläßt beim Verdunsten den 4.4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester] (H., *C.* **1903** II, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Alkohol, weniger in Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

4. ***Aminoderivate der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 929).

2.2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4') $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (DUVAL, *C. r.* **141**, 199; *Bl.* [4] **7**, 680). — Krystalle (aus Alkohol).

H_2N NH_2
$HO_2C \cdot \langle__\rangle - CH_2 - \langle__\rangle \cdot CO_2H$

F: 329°; schwer löslich in kaltem Äther, Aceton, Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien (D., *C. r.* **141**, 199; *Bl.* [4] **7**, 680). — Läßt sich durch Diazotieren und Zersetzung der Diazoverbindung in der Wärme in die Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure

$HO_2C \cdot \langle__\rangle$—C—$\langle__\rangle \cdot CO_2H$ (N:N N:N)

(Syst. No. 4173) überführen (D., *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 856).

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (Bd. IX, S. 930) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (D., *C. r.* **144**, 1223; *Bl.* [4] **7**, 680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (MAQUENNEscher Block); löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigsäure, schwer löslich in Ligroin (D., *C. r.* **144**, 1223; *Bl.* [4] **7**, 680). — Liefert beim Diazotieren zunächst unter Gelbfärbung der Flüssigkeit die entsprechende Tetrazoverbindung, die langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen in den Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \langle__\rangle$—C—$\langle__\rangle \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (N:N N:N) (Syst. No. 4173) übergeht (D., *C. r.* **144**, 1223; *Bl.* [4] **7**, 855).

Dinitril, 2.2'-Diamino-4.4'-dicyan-diphenylmethan $C_{15}H_{12}N_4 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CN]_2$. *B.* Durch Reduktion des 2.2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-dinitrils (Bd. IX, S. 930) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D., *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 859). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 236°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (D., *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] **7**, 859). — Liefert beim Diazotieren in der Hauptsache Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-dinitril (D., *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 859).

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***Aminoderivat der Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 934).

α-Dimethylamino-dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{18}H_{19}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 4-Chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 498) mit 1 Tl. N.N-Dimethyl-benzylamin-carbonsäure-(4) (S. 488) und Natronlauge; man neutralisiert nahezu mit Salzsäure und säuert mit Essigsäure an (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B.* **28**, 1143). — Nadeln (aus Wasser). F: 268—270°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Essigsäure. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 227°. — Das Pikrat schmilzt bei 212°. — $2C_{18}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$.

2. ***Aminoderivate der β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 935).

β.β-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-isobernsteinsäure, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* **146**, 1042; *A. ch.* [8] **18**, 417. — *B.* Durch Verseifen ihres Diäthylesters (s. u.) (F., *C. r.* **144**, 644). Aus Malonsäure und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) (F., *C. r.* **146**, 1042). — Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt; unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Petroläther, schwer in siedendem Alkohol; löslich in Säuren und Alkalien (F., *C. r.* **144**, 644). 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure und ihre Salze lösen sich in kalter Essigsäure farblos auf; beim Erhitzen färben sich diese Lösungen blau; 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure wird durch siedende 30%ige Schwefelsäure in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylessigsäure (S. 543) übergeführt (F., *C. r.* **144**, 644). — Salze: F., *C. r.* **144**, 644. $Na_2C_{20}H_{22}O_4N_2$. Silberglänzende alkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol), die beim Trocknen matt werden. — $K_2C_{20}H_{22}O_4N_2$. Glänzende alkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol), die beim Trocknen matt werden. — $CaC_{20}H_{22}O_4N_2$. Silberglänzende wasserhaltige Krystalle, die beim Trocknen weiß werden. — $BaC_{20}H_{22}O_4N_2$. Farblose wasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen weiß werden. — $PbC_{20}H_{22}O_4N_2$. Weißer Niederschlag.

Dimethylester $C_{22}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der des Diäthylesters (F., *A. ch.* [8] **18**, 568). — F: 176—177°.

Diäthylester $C_{24}H_{32}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Malonsäurediäthylester (F., *C. r.* **144**, 644; *A. ch.* [8] **18**, 564). — Nadeln. F: 128—130°. — $C_{24}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

4. Aminoderivate der Dibenzylmalonsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 937).

4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{26}O_4N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 939) mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* **20**, 436). — Harzig. F: 60°. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + H_2SO_4$. Schuppen. — Oxalat $C_{21}H_{26}O_4N_2 + C_2H_2O_4$. Schuppen. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Blättchen.

4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-amid-nitril, β.β'-Bis-[4-amino-phenyl]-α-cyan-isobuttersäure-amid, 4.4'-Diamino-dibenzylcyanacetamid $C_{17}H_{18}ON_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf eine heiße alkoh. Lösung von 4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (s. u.) (ROMEO, MARCHESE, *G.* **35 I**, 130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°.

4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{17}H_{16}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Man löst 20 g 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dinitril (Bd. IX, S. 939) in der zur Lösung eben hinreichenden Menge Eisessig, fügt 160 g Salzsäure (D: 1,18) und granuliertes Zinn hinzu und setzt das Erhitzen noch 10 Minuten fort (R., M., *G.* **35 I**, 122). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, die den Krystallalkohol an der Luft verlieren und bei 159—161° schmelzen. Scheidet sich aus Benzol in Krystallen vom Schmelzpunkt 161—163° ab. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol. — Bei der Einw. von Natrium auf die heiße alkoh. Lösung entsteht 4.4'-Diamino-dibenzylcyanacetamid (s. o.). — $C_{17}H_{16}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 300° noch nicht. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol; sehr wenig löslich in stark salzsaurem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 204—206° (Zers.). — $C_{17}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

4.4'-Bis-acetamino-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{21}H_{20}O_2N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (R., M., *G.* **35 I**, 125). — Blätter. F: 258—260°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, löslich in Alkohol und Essigsäure.

x.x'-Dichlor-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{17}H_{14}N_4Cl_2 = (H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Wurde einigemal, unter nicht näher bestimmten Bedingungen, neben 4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (s. o.) bei der Reduktion von 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dinitril mit Zinn und Salzsäure in Eisessig erhalten (R., M., *G.* **35 I**, 124). — Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). Sintert bei 196°, schmilzt bei 200—201°. Wird an der Luft allmählich rot.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-mononitril, β.β'-Bis-[x.x-dibrom-4-amino-phenyl]-α-cyan-isobuttersäure, x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylcyanessigsäure $C_{17}H_{13}O_2N_3Br_4 = (H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-bis-diacetylamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (S. 573) durch

Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge (R., M., *G.* **35** I, 129). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 238°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Xylol, löslich in warmer Essigsäure und in Alkohol.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{17}H_{12}N_4Br_4 = (H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$. *B.* Aus einer alkoh. Löung von 4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (S. 572) und einer überschüssigen alkoholischen 20%igen Bromlösung (R., M., *G.* **35** I, 126). — Nadeln (aus Benzol oder Xylol). Schmilzt bei 279—281° und zersetzt sich bei 285°. Fast unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Benzol und in Xylol. Löst sich nicht in Säuren.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-bis-diacetylamino-dibenzylmalonsäure-dinitril $C_{25}H_{20}O_4N_4Br_4 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2]_2C(CN)_2$. *B.* Bei etwa 2-stdg. Kochen von x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (R., M., *G.* **35** I, 128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Wasser, Äther, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol. — Beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge entsteht x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylcyanessigsäure (S. 572).

i) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***Aminoderivate der Stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 944).

2.2'(?)-Diamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Zur Formulierung vgl. Heller, *A.* **332**, 257; **358**, 354; **375** [1910], 266. Ist in zwei stereoisomeren Formen, α-Form und β-Form, bekannt (vgl. H., *A.* **375**, 266).

α-Form. *B.* Beim Verdunsten der wäßr. Lösung von Glyoxylsäure-anil (Bd. XII, S. 515) oder beim Erwärmen der Lösung des Anilinsalzes des Glyoxylsäure-anils mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbade (H., *A.* **332**, 255, 278). Entsteht neben der β-Form beim Erhitzen von Dichloressigsäure, die mit Kalilauge neutralisiert wird, und Anilin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat; das feste Reaktionsprodukt wird wiederholt mit 10%iger Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade erwärmt; aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die α-Form aus; die β-Form bleibt gelöst und kann durch Zusatz von verd. Essigsäure niedergeschlagen werden (H., *A.* **332**, 253, 268). — Gelb. Amorph. Färbt sich oberhalb 270° dunkel, sintert und bläht sich dann auf. Sehr wenig löslich. Löst sich in heißer 50%iger Essigsäure. Leicht löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Löslich in 35 Tln. heißer 10%iger Natriumacetatlösung und in 400 Tln. dieser Lösung bei 20°. Sehr wenig löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Salzsäure. Lagert sich in alkal. Lösung in die β-Form um. Langsam und teilweise erfolgt diese Umwandlung auch beim Aufbewahren der festen Substanz. Elektrische Leitfähigkeit: H., *A.* **332**, 273.

β-Form. *B.* Entsteht aus der α-Form durch Einw. von Alkali (H., *A.* **332**, 274). Eine weitere Bildung s. bei der α-Form. — Gelb. Amorph. Verhält sich beim Erhitzen wie die α-Form. Sehr wenig löslich. Löst sich in heißer 50%iger Essigsäure. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Löslich in 15 Tln. heißer 10%iger Natriumacetatlösung und in ca. 71,4 Tln. dieser Lösung bei 20°. Löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich die Säure wieder aus. Löslich in kalter verdünnter Salzsäure. Lagert sich beim Aufbewahren teilweise in die α-Form um. Elektrische Leitfähigkeit: H., *A.* **332**, 273.

2.2'-Diamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-dinitril, 2.2'-Diamino-$\alpha.\alpha'$-dicyan-stilben $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.2'-Dinitro-$\alpha.\alpha'$-dicyan-stilben (Bd. IX, S. 945) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H., *A.* **332**, 259, 284). — Gelbe krystallinische Masse (aus Pyridin + Äther). F: 265°. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, sonst sehr wenig löslich. In verd. Säuren farblos löslich.

2.2'(?)-Bis-methylenamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot N:CH_2$. *B.* Aus der β-Form der 2.2'(?)-Diamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure und Formaldehyd in konz. Salzsäure oder in Natriumacetatlösung (H., *A.* **332**, 275). — Gelbe Aggregate. Nur in Soda löslich.

2.2'(?)-Bis-salicylalamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure $C_{30}H_{22}O_6N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus der β-Form der 2.2'(?)-Diamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure und Salicylaldehyd (H., *A.* **332**, 276). — Krystallisiert (aus Alkohol) und ist in krystallinischem Zustand unlöslich.

3.3'-Diamino-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-dinitril, 3.3'-Diamino-$\alpha.\alpha'$-dicyan-stilben $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-$\alpha.\alpha'$-dicyan-

stilben (Bd. IX, S. 946) in heißem Eisessig mit der berechneten Menge Zinnchlorür in konz. Salzsäure (H., *A.* **358**, 358). — Orangegelbe gebogene und verschlungene Fäden (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Farblos. Schwer löslich in Wasser.

4.4'-Diamino-stilben-α.α'-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) mit Schwefelammonium (H., *A.* **332**, 258, 282). — Rote Flocken. Leicht löslich in Pyridin, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Toluol und Alkohol (H., *A.* **332**, 282).

4.4'-Diamino-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 4.4'-Diamino-α.α'-dicyan-stilben $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (Bd. IX, S. 946) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H., *A.* **332**, 258, 280). — Rote, metallglänzende Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Schmilzt oberhalb 300° und sublimiert dabei. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Chloroform und Toluol. In verd. Säuren farblos löslich. Die Salze werden durch Wasser dissoziiert.

2. *Aminoderivate der β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure* $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 946).

β-[2-Amino-phenyl]-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[2-carboxy-phenyl]-zimtsäure, 2'-Amino-stilben-2.α-dicarbonsäure $C_{16}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 2'-Nitro-stilben-2.α-dicarbonsäure (Bd. IX, S. 947) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3115). — Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Wasser). F: 255—256°. — Die diazotierte Lösung gibt beim Erwärmen ein Gemisch der — nicht als solche isolierten — Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10) mit Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)-anhydrid (Syst. No. 2485).

β-[2-Amino-phenyl]-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2'-Amino-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion der 2'-Nitro-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 947) in Alkohol mit Ammoniumsulfid (GYR, *B.* **40**, 1210). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 245°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther. Unlöslich in heißer verdünnter Sodalösung und in wäßr. Ammoniak; löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

2. Aminoderivate der 2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 274° (α-Truxillsäure) $C_{18}H_{16}O_4$ (Bd. IX, S. 952).

2.4-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), p.p'-Diamino-α-truxillsäure, „a-Diamino-α-truxillsäure" $C_{18}H_{18}O_4N_2 =$

$$\begin{array}{l} H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ HO_2C \cdot HC - CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{array}$$

B. Aus Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 228° bis 229° (Bd. IX, S. 955) mit Zinn und Salzsäure (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2591). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H., ST., SU.). — Gibt bei der trocknen Destillation 4-Amino-zimtsäure (S. 521) (JESSEN, *B.* **39**, 4087). — $C_{18}H_{18}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln. Äußerst löslich (H., ST., SU.).

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der p.p'-Diamino-α-truxillsäure und Äthyljodid (J., *B.* **39**, 4087). — Blättchen. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus p.p'-Diamino-α-truxillsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., *B.* **39**, 4087). — Nadeln. F: 276°. Löslich in Alkohol.

x.x-Diamino-2.4-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), „b-Diamino-α-truxillsäure" $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (H_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus Dinitro-α-truxillsäure vom Schmelzpunkt 290° (Bd. IX, S. 956) mit Zinn und Salzsäure (H., ST., SU., *B.* **24**, 2591). — Nadeln (aus Wasser). — $C_{18}H_{18}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln.

p.p'.x.x-Tetraamino-α-truxillsäure $C_{18}H_{20}O_4N_4 = (H_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Das Bishydrochlorid entsteht aus der Tetranitro-α-truxillsäure (Bd. IX, S. 956) mit Zinn und Salzsäure (J., *B.* **39**, 4088). — $C_{18}H_{20}O_4N_4 + 2HCl$. Nadeln.

Diäthylester $C_{22}H_{28}O_4N_4 = (H_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Bishydrochlorid entsteht aus dem Diäthylester der Tetranitro-α-truxillsäure (Bd. IX, S. 956) durch Zinn und Salzsäure (J., *B.* **39**, 4089). — $C_{22}H_{28}O_4N_4 + 2HCl$. Blättchen. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

k) Aminoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-30}O_4$.

α.α-Diphenyl-δ-[2-amino-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-δ-[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 968) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (STOBBE, KÜLLENBERG, *B.* **38**, 4087). — Hellgelbe amorphe Masse. F: 175—177° (Zers.). Leicht löslich in Salzsäure. — $Ag_2C_{24}H_{17}O_4N$. — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

α.α-Diphenyl-δ-[3-amino-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-δ-[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (ST., K., *B.* **38**, 4089). — Schwachgelbe Prismen. F: 224° (Zers.). — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

α.α-Diphenyl-δ-[4-amino-phenyl]-fulgensäure $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-δ-[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (ST., K., *B.* **38**, 4089). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther. — $CuC_{24}H_{17}O_4N$. Hellbrauner amorpher Niederschlag. — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

3. Aminoderivat einer Tricarbonsäure.

3-[x-Amino-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{12}H_{11}O_6N = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot HC<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H\\ |\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion einer ammoniakalischen Lösung der 3-[x-Nitro-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 985) mit Ferrohydroxyd (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3508). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 259°. — Läßt sich durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer, dann in schwach schwefelsaurer Lösung zu trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Bd. IX, S. 971) oxydieren.

4. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-12}O_8$.

3.6-Diamino-$\Delta^{2.5}$ bezw. $\Delta^{2.6}$-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8N_2 = H_2N\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\text{——}C(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester $HN:C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C:NH$, Bd. X, S. 939.

b) Aminoderivate einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_8$.

3.6-Diamino-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetramethylester, Diaminopyromellitsäure-tetramethylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = (H_2N)_2C_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Dinitropyromellitsäure-tetramethylester (Bd. IX, S. 999) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (NEF, *A.* **258**, 317). — Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats (aus Methylalkohol). F: 149,6°.

3.6-Diamino-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester, Diaminopyromellitsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{24}O_8N_2 = (H_2N)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme eisessigsaure Lösung von Dinitropyromellitsäure-tetraäthylester

(Bd. IX, S. 999); man fällt die filtrierte Lösung mit Wasser (NEF, *A*. **237**, 25). — Feuerrote Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *Soc*. **53**, 444; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 762). F: 134°; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Eisessig und Alkohol; löslich in Äther mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz (N., *A*. **237**, 26). — Wird von konz. Salpetersäure zu Chinontetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) oxydiert (N., *A*. **237**, 28). Wird von Brom in Chloroform in Diimino-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) übergeführt (N., *Am*. **11**, 5). Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol zu 3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester bezw. 3.6-Diamino-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 939) und Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester (Bd. X, S. 939) reduziert (N., *A*. **237**, 26; *Am*. **11**, 7; *A*. **258**, 274). — Bildet mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, das durch Wasser zerlegt wird (N., *A*. **237**, 26).

N.N′-Diacetylderivat $C_{22}H_{28}O_{10}N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B*. Aus Diaminopyromellitsäure-tetraäthylester und Essigsäureanhydrid bei 140° (N., *A*. **237**, 27). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwerer in Äther. Wird durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge nicht zerlegt.

c) Aminoderivate der Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Aminoderivat der Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′) $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_3\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

4.4′-Diamino-diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′), Benzidin-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′) $C_{16}H_{12}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Das Anhydrid

$HO_2C\ CO_2H\ HO_2C\ CO_2H$
$H_2N\cdot\langle\ \rangle-\langle\ \rangle\cdot NH_2$

$O<^{OC}_{OC}>C_6H_2(NH_2)\cdot C_6H_2(NH_2)<^{CO}_{CO}>O$ (Syst. No. 2933) entsteht beim Kochen von Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′) (Syst. No. 2140) mit konz. Zinnchlorürlösung; löst man das Anhydrid in überschüssigem Ammoniak, läßt die Lösung stehen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, und gibt Silbernitrat hinzu, so fällt das Silbersalz der Benzidin-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′) aus (CLAUS, HEMMANN, *B*. **16**, 1761). — Die freie Säure ist nicht dargestellt worden. — $Ag_4C_{16}H_8O_8N_2$. Hellgelb.

2. Aminoderivat der β.δ-Diphenyl-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

δ-Benzalamino-β.δ-diphenyl-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-α.γ-diäthylester-α.γ-dinitril, δ-Benzalamino-β.δ-diphenyl-α.γ-dicyan-butan-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester $C_{31}H_{29}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Zu einer Mischung von 5 g (1 Mol.-Gew.) fein gepulvertem Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 50 g 95%igem Alkohol fügt man vorsichtig unter Schütteln in etwa 2 Stdn. eine Lösung von 3,8 g (2 Mol.-Gew.) Cyanessigester (Bd. II, S. 585) in wenigen Kubikzentimetern 95%igem Alkohol hinzu (BECCARI, *C*. **1902 II**, 740). — Farblose prismatische Krystalle (aus Benzol, besonders auf Zusatz von Alkohol). F: 197° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. — Ziemlich beständig gegen Alkalien und Säuren. Gibt bei längerem Kochen mit 54%iger Schwefelsäure Benzaldehyd, Ammoniak (beides in theoretischer Menge), Kohlendioxyd und höchst wahrscheinlich Alkohol und Essigsäure als Spaltungsprodukte, beim vorsichtigen Schmelzen bis gegen etwa 200° Ammoniak, Benzaldehyd und α-Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 894). Wird auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Benzaldehyd und α-Cyan-zimtsäure-äthylester gespalten.

L. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. *Aminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 43).

Monoaminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure.

3-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

3 - Amino - 2 - oxy - benzoesäure, 3 - Amino - salicylsäure[1]) $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 114) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* **195**, 37) oder mit Schwefelammonium (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 551). — *Darst.* Man löst 400 g Zinnchlorür in 1 l konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen, trägt allmählich 100 g 3-Nitro-salicylsäure ein und erwärmt, bis eine Probe mit Alkali keine Gelbfärbung mehr gibt; die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle löst man in ca. 600 ccm Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert; das Filtrat scheidet auf Zusatz von 0,5 l konz. Salzsäure das fast reine Hydrochlorid ab; man zerlegt es durch Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 532). — F: 235° (Zers.); fast unlöslich in Alkohol (Z.). — Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und Silbernitratlösung (Z.). Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 190° eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 189° (H.). Verwendung der 3-Amino-salicylsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 62133, 62134; *Frdl.* **3**, 610, 612, 614, 617, 620; Höchster Farbw., D. R. P. 158148; *C.* **1909** I, 706. — $C_7H_7O_3N + HCl$ (D.). — $C_7H_7O_3N + HCl + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150°; löst sich in Wasser leichter als in Salzsäure (H.).

CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot NH_2$ (Formel)

Methylester $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu salzsaurer 3-Amino-salicylsäure Methylalkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff und kocht sodann längere Zeit (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 42). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90° (E., PF.). — Wirkt anästhesierend (E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Äthylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu salzsaurer 3-Amino-salicylsäure Alkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff und kocht sodann längere Zeit (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 42). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 47° (E., PF.). Gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung oder braunroten Niederschlag (E., PF.). — Wirkt anästhesierend (E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

2'.4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 3-Amino-salicylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 112182; *C.* **1900** II, 653). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 265°. — Beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Farbstoff.

NO_2 HO CO_2H; $O_2N \cdot \langle \rangle \cdot NH \cdot \langle \rangle$ (Formel)

3-Benzalamino-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd und Alkohol (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 543). — Gelbes Krystallmehl (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther. — $NH_4C_{14}H_{10}O_3N$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

3-Salicylalamino-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in heißem Alkohol (Z., *J. pr.* [2] **61**, 543). — Gelber Niederschlag. F: 207°. Fast unlöslich in Benzol und Ligroin; wird durch siedendes Wasser gespalten. — $NH_4C_{14}H_{10}O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

3-Formamino-salicylsäure $C_8H_7O_4N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-salicylsäure mit Ameisensäure auf dem Wasserbade (Z., *J. pr.* [2] **61**, 535). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

3 - Chloracetamino - salicylsäure - methylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-salicylsäure-methylester und Chloracetylchlorid beim Kochen in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 160; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 106°.

3 - Carbäthoxyamino - salicylsäure, [2 - Oxy - 3 - carboxy - phenyl] - urethan $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-salicylsäure und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) beim Schütteln mit Alkalicarbonatlösung (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 539). — Täfelchen (aus Alkohol-Benzol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-Oxo-benzoxazoldihydrid-carbonsäure-(7) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{NH}_{O}> CO$ (Syst. No. 4330).

3-Ureido-salicylsäure, [2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (Z., *J. pr.* [2] **61**, 541). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-salicylsäure], N.N'-Bis-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{12}O_7N_2 = CO[NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der alkal. Lösung von 3-Amino-salicylsäure durch Phosgen (Bd. III, S. 13) (Z., *J. pr.* [2] **61**, 539). — Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3-[ω-Allyl-thioureido]-salicylsäure, N-Allyl-N'-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_2S = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) in Pyridin (Z., *J. pr.* [2] **61**, 541). — Säulen (aus Alkohol-Benzol). F: 156°.

3-[ω-Phenyl-thioureido]-salicylsäure, N-Phenyl-N'-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in Pyridin (Z., *J. pr.* [2] **61**, 542). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 263°. Sehr leicht löslich in Äther und absol. Alkohol, löslich in heißem Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

2-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure, N-[2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-glycin $C_9H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 3-Amino-salicylsäure in geschmolzene Chloressigsäure (Z., *J. pr.* [2] **61**, 535). — Blättchen (aus Alkohol). F: 220°. Ziemlich löslich in Wasser. — Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Durch Schmelzen entsteht 2-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(8) $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{NH-CH_2}_{O-CO}$ (Syst. No. 4330), durch Alkohol und Chlorwasserstoff deren Ester. — $Ag_2C_9H_7O_5N$.

[Formel: CO_2H; $\cdot OH$; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$]

3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(8)-methylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 <^{NH-CO}_{O-CH_2}$ (Syst. No. 4330) bei Einw. von Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) auf 3-Chloracetamino-salicylsäure-methylester (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 173; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln. F: 41—42°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl + 2H_2O$. Nädelchen (aus Aceton). Schmilzt bei 75—76° (vorher erweichend).

3-Benzolsulfamino-salicylsäure $C_{13}H_{11}O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der schwach alkal. Lösung von 3-Amino-salicylsäure mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 540). — Säulen (aus Alkohol und Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5-Chlor-3-amino-salicylsäure $C_7H_6O_3NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 120) in wäßr. Lösung mit Alkalidisulfiten und kocht das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Mineralsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *C.* **1902** II, 1439). — Nädelchen. F: 236° (Zers.); sehr

wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol; leicht löslich in Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 137118). — Liefert eine gelbe Diazoverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 144475; *C.* **1903** II, 1039). — Natriumsalz. Nadeln (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Kochsalzlösung) (B. A. S. F., D. R. P. 137118).

5-Nitro-3-amino-salicylsäure $C_7H_6O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei partieller Reduktion von 3.5-Dinitro-salicylsäure (Bd. X, S. 122) (HÜBNER, BABCOCK, *B.* **12**, 1345). — Krystalle. F: 220° (HÜ., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,33 \times 10^{-3}$ (THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 746). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 92655; *Frdl.* **4**, 791; KALLE & Co., D. R. P. 150124; *C.* **1904** I, 1044; Höchster Farbw., D. R. P. 158148; *C.* **1905** I, 706; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172731; *C.* **1906** II, 986.

5.2'.4'-Trinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_8O_9N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Kondensation mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; *C.* **1902** I, 792). — Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser; leicht löslich in heißer Sodalösung. — Liefert einen violettbraunen Schwefelfarbstoff.

[Formel: NO_2, HO, CO_2H; $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2$; NO_2]

5-Brom-4.6-dinitro-3-anilino-salicylsäure-β-naphthylester $C_{23}H_{14}O_7N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6Br(NO_2)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 586.

4-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

4-Amino-2-oxy-benzoesäure, 4-Amino-salicylsäure[1]) $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) mit Zinn und verd. Salzsäure (SEIDEL, BITTNER, *B.* **34**, 4352; *M.* **23**, 432). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 220° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Wird durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung in 2.4-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 377) übergeführt. — Hydrochlorid. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol durch Äther).

[Formel: CO_2H, $\cdot OH$, NH_2]

4-Amino-2-phenylmercapto-benzoesäure, 5-Amino-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_6H_3(S \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 133) mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, *B.* **42**, 3066). — Würfel oder Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 200—201°. Leicht löslich in Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol.

4-Acetamino-2-methylmercapto-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-4-acetamino-benzoesäure (S. 448), Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und Natriumcarbonat und Kochen des entstandenen Xanthogensäureesters mit methylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge; man filtriert und fällt die 4-Acetamino-2-methylmercapto-benzoesäure durch Mineralsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 212434; *C.* **1909** II, 767). — Läßt sich in 2.4-Bis-methylmercapto-benzoesäure (Bd. X, S. 383) überführen.

4-Acetamino-2-phenylsulfon-benzoesäure, 5-Acetamino-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-methyl-diphenylsulfon (Bd. XIII, S. 576) durch Kaliumpermanganatlösung (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 737). — Schwachgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 212° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol und heißem Eisessig.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure, 5-Amino-salicylsäure[1]) $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in konz. Schwefelsäure mit Zinkstaub bei 50—80° (Höchster Farbw., D. R. P. 96853; *C.* **1898** II, 160). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **26**, 1850; BAYER & Co., D. R. P. 77806; *Frdl.* **4**, 54). Beim Behandeln von 5-Nitro-salicylsäure

[Formel: CO_2H, $\cdot OH$, $H_2N \cdot$]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

(Bd. X, S. 116) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* **130**, 243; SCHMITT, *Soc.* **17**, 194; *J.* **1864**, 383). Aus 5-Benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, *B.* **32**, 81), mit Zinkstaub und Natronlauge (DIERBACH, *A.* **273**, 117), mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3930) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G.* **36** II, 89). — *Darst.* Man kocht 30 g 5-Nitro-salicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung; dann verdünnt man mit Wasser, kühlt stark, filtriert (von der 5-Acetamino-salicylsäure, Zinn usw.) ab und fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff (HÜBNER, *A.* **195**, 18); die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure versetzt und unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff verdunstet (SCHMITT, *J.* **1864**, 383). — Nadeln. Bräunt sich bei 250—260° und zersetzt sich bei 280° (GR.). Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser; die heiße wäßrige Lösung scheidet an der Luft bald ein braunes amorphes Zersetzungsprodukt ab (SCH., *J.* **1864**, 384). Änderung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 746. Gibt mit Eisenchlorid anfangs eine intensiv kirschrote Färbung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag (SCH., *J.* **1864**, 384). — 5-Amino-salicylsäure zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (SCH., *Soc.* **17**, 194; *J.* **1864**, 423; *B.* **1**, 67). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Salpetersäure entsteht Chloranil (HÜ.). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) und 5-Amino-salicylsäure in sodaalkalischer Lösung auf dem Dampfbad entsteht 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923), die direkt oder nach erfolgter Reduktion beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen olivgrünen Farbstoff liefert (Höchster Farbw., D. R. P. 109150; *C.* **1900** I, 1215). Erhitzt man aber 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 5-Amino-salicylsäure in sodaalkalischer Lösung unter Druck auf 120°, so erhält man ein von der 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') verschiedenes Kondensationsprodukt, dessen Reduktionsprodukt durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali in einen blauen Schwefelfarbstoff übergeführt werden kann (Höchster Farbw., D. R. P. 118440; *C.* **1901** I, 655). Das Hydrochlorid der 5-Amino-salicylsäure liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 210° 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444) und N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80) (LIMPRICHT, *B.* **22**, 2909). — Verwendung der 5-Amino-salicylsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 51504, 58271, 60494, 60500, 62133, 62134, 71442, 75293, 86314; *Frdl.* **2**, 325; **3**, 610, 612, 614, 617, 620, 631, 632; **4**, 795; CASSELLA & Co., D. R. P. 92655; *Frdl.* **4**, 791; KALLE & Co., D. R. P. 116640; *C.* **1901** I, 152. Verwendung zur Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes: *Schultz, Tab.* No. 550. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78710; *Frdl.* **4**, 484. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 118440, 118702; *C.* **1901** I, 655, 714. — $C_7H_7O_3N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (HÜ.) und in kochendem Alkohol (SCH., *J.* **1864**, 384). — $C_7H_7O_3N + HI$. Gelbliche Blättchen oder Nadeln (SCH., *J.* **1864**, 384). — $2C_7H_7O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser (HÜ.). — $C_7H_7O_3N + HCl + SnCl_2$ (bei 120°) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 362).

5-Amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 117) mit Zinn und Salzsäure (KÜCHLER & BUFF, D. R. P. 71258; *Frdl.* **3**, 838). — Hydrochlorid. Nadeln oder vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich. — Chloroplatinat. Gelbe Nädelchen.

5-Amino-salicylsäure-methylester $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 378) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1934; BAYER & Co., D. R. P. 79865; *Frdl.* **4**, 56). — Nadeln (aus Benzol); krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, verwitternden Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 96° (G.; B. & Co.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

5-Amino-2-benzoyloxy-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-5-nitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 118) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 66). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 176° (EI., PF.), 180° (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Wirkt anästhesierend (EI., H.).

5-Amino-salicylsäure-äthylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit Zinn und Salzsäure (HERRE, *B.* **28**, 598). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 145°; leicht löslich in Alkohol (H.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln (H.).

5-Dimethylamino-salicylsäure $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) beim Kochen mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **12**, 2308). — Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich.

5-Dimethylamino-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von wasserfreiem 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetain (G., *B.* **12**, 2308). — Gelbliche Prismen.

5-Dimethylamino-salicylsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetains $C_{10}H_{15}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (s. u.) entsteht, wenn man 5-Amino-salicylsäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und überschüssiger Kalilauge in Methylalkohol behandelt; man neutralisiert mit Jodwasserstoffsäure, destilliert den Methylalkohol ab, fällt mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure das Perjodid aus, zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff und erhält aus dem entstandenen Jodid durch Einw. von Bleihydroxyd das Anhydrid (GRIESS, *B.* **12**, 2307; vgl. G., *B.* **6**, 585; **8**, 1407). — Salze. Chlorid $C_{10}H_{14}O_3N \cdot Cl$. Blättchen (G., *B.* **12**, 2307). — Jodid $C_{10}H_{14}O_3N \cdot I + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., *B.* **12**, 2307). — Chloroplatinat. $2C_{10}H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G., *B.* **12**, 2308).

Anhydrid, 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetain $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot O$ (N und O durch Bindungsstrich verbunden). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser) mit $4H_2O$. Schmeckt intensiv bitter; leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther; wird von Eisenchlorid stark rotviolett gefärbt (GRIESS, *B.* **12**, 2307). — Die wasserfreie Verbindung wandelt sich beim Schmelzen in 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylester um (G.).

5-Anilino-salicylsäure, 4-Oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) und 2.5-Dianilino-p-chinon-dianil beim Eintragen von diazotierter 5-Amino-salicylsäure in ein gelinde erwärmtes Gemisch aus überschüssigem Anilin und Benzol; man versetzt nach einigen Stunden mit dem halben Vol. Äther und filtriert nach 12 Stunden; das Filtrat befreit man durch einen Dampfstrom von Äther und Anilin (DIERBACH, *A.* **273**, 118). — Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{13}H_{10}O_3N)_2 + 6H_2O$. Krystallwarzen. — $2C_{13}H_{11}O_3N + H_2SO_4$ (bei 110°). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 114269; *C.* **1900** II, 931). — Braune Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$

2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 5-Amino-salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und $85^0/_0$igem Alkohol auf 130° (DIERBACH, *A.* **273**, 123). — Ziegelrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 272° (D.). — Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 129885; *C.* **1902** I, 840). Der durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali dargestellte Schwefelfarbstoff geht durch Kochen mit Alkohol in einen blauen Baumwollfarbstoff über (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 109456; *C.* **1900** II, 298).

$O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$

5-β-Naphthylamino-salicylsäure $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) und 5-Amino-salicylsäure in Gegenwart von Natriumdisulfitlösung bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder viereckige Blättchen (aus heißem Benzol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser.

3'.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man schüttelt 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 640), gelöst in Äther, mit einer natriumhydroxydhaltigen wäßrigen Lösung von Natriumsalicylat und reduziert die entstandene Verbindung $C_{13}H_7O_4NBr_2$ (Bd. X, S. 63) durch Eintragen von Traubenzucker in die alkalische heiße Lösung bis zur Entfärbung; man leitet Schwefeldioxyd ein und filtriert (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 104). — Nadeln (aus Aceton). F: 209° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol, Pyridin und Aceton.

$HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$

5-Benzalamino-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit einem

Gemisch aus Natriumacetat in wenig Wasser und Benzaldehyd in wenig Ligroin (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 403; *C.* **1907** I, 107). — Hellgelbe Nadeln. F: 256°. Unlöslich in organischen Mitteln; in konz. Schwefelsäure farblos löslich.

5-[2-Nitro-benzalamino]-salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, *B.* **31**, 2260; M., ADAM, *C.* **1907** I, 108; vgl. PUXEDDU, *G.* **39** II, 28). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 221° (M.), 223° (P.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Salzsäure (P.); löst sich in konz. Schwefelsäure hellcitronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orangegelb (M.). — Hydrochlorid. Nädelchen (P.).

5-[3-Nitro-benzalamino]-salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, *B.* **31**, 2260; M., ADAM, *C.* **1907** I, 108; vgl. PUXEDDU, *G.* **38** I, 13). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 252° (M.), 245° (P.) unter Zersetzung. Lösung in konz. Schwefelsäure und Soda hellgelb, in Natronlauge goldgelb (M.).

5-[4-Nitro-benzalamino]-salicylsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, *B.* **31**, 2260; M., ADAM, *C.* **1907** I, 108). Man versetzt die alkoh. Lösung von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit etwas Essigsäure und gibt dann die alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd und der erforderlichen Menge Natriumacetat hinzu (POPE, *Soc.* **93**, 534). — Goldgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 245—247° (P.), 217—218° (M.) unter Zersetzung. Löst sich in konz. Schwefelsäure citronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orangegelb (M.). Die gelbliche Lösung in Alkohol wird durch Alkali dunkelbraun (P.). Absorptionsspektrum: P., *Soc.* **93**, 537. — Wird durch längeres Kochen mit Alkohol verändert (M., A.).

5-Cinnamalamino-salicylsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 404; *C.* **1907** I, 107; vgl. PUXEDDU, *G.* **38** I, 15). — Dunkelrote Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 164° (M., A.), 130° (Zers.) (P.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (M., A.).

5-[2-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 358) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Zeitschr. f. Farbenindustrie* **5**, 406; *C.* **1907** I, 108). — F: 194°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5-[3-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 358) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 408; *C.* **1907** I, 108). — Hellrote Nadeln. F: 198°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5-[4-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der der vorangehenden Verbindungen (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 409; *C.* **1907** I, 108). — Rötlichgelbe Nadeln aus Alkohol. F: 155°. Schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

2.6-Dibrom-chinon-[4-oxy-3-carboxy-anil]-(4) $C_{13}H_7O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Bd. X, S. 63, Zeile 5 von unten.

Br CO₂H
O:⟨ ⟩:N·⟨ ⟩·OH
Br

5-Salicylalamino-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure, gelöst in Wasser, und der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31), gelöst in der berechneten Menge n-Natronlauge, bei 50° (SCHIFF, *A.* **210**, 116). Man vermischt 1 Mol.-Gew. salzsaure 5-Amino-salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd in Alkohol und fügt dann noch 1 Mol.-Gew. freie 5-Amino-salicylsäure hinzu (PUXEDDU, *G.* **38** I, 14). — Gelbrote dichroitische prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 247° (P.), 245° (Zers.) (SCH.). Außerordentlich löslich in Alkohol (SCH.), schwer löslich in den sonstigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (P.).

5-[4-Oxy-benzalamino]-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure und 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) durch mehrtägiges Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, *G.* **39** II, 28). — Orangerote oder dunkelrote Krystalle. Verändert sich bei 240° und zersetzt sich bei 260°. Fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform.

5-[3.4-Dioxy-benzalamino]-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_5N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure und Protocatechualdehyd (Bd. VIII, S. 246) in alkoh. Lösung bei mehrtägigem Schütteln (P., *G.* **39** II, 29). — Gelbe Masse, die beim Trocknen braun-grün wird. Die Lösungen in Natronlauge oder Soda sind grüngelb mit schwach grüner Fluorescenz.

5-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-salicylsäure $C_{17}H_{11}O_5N = (O:)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit 5-Amino-salicylsäure in Alkohol (A. Fischer, Schaar-Rosenberg, *B.* **32**, 83). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei 265° und schmilzt bei 278° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Essigester. Löst sich in konz. Schwefelsäure fuchsinrot, in Ammoniak und Soda bordeauxrot, in Natronlauge blau. — Färbt chromgebeizte Wolle rotviolett.

5-Acetamino-salicylsäure $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5-Amino-salicylsäure bei der Reduktion von 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) mit Zinn und Eisessig (Hübner, *A.* **195**, 18). Beim Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung von 5-Amino-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (Grandmougin, *B.* **39**, 3930). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol) (H.). F: 218°; löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure (H.). — $Mg(C_9H_8O_4N)_2 + 8H_2O$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser (H.). — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in kaltem Wasser (H.). — $Ba(C_9H_8O_4N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $Zn(C_9H_8O_4N)_2 + 10H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich (H.).

5-Chloracetamino-salicylsäure $C_9H_8O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester (s. u.) durch Kochen mit Sodalösung (Einhorn, Oppenheimer, *A.* **311**, 160; E., D. R. P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Kryställchen mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 233—234° (Zers.). Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

5-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Methyläther-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 117) mit Zinn und Eisessig (Küchler & Buff, D. R. P. 71258; *Frdl.* **3**, 838). — Nädelchen (aus viel Wasser). F: 206—207°.

5-Acetamino-2-äthoxy-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 118) mit Zinn und Eisessig (K. & B., D. R. P. 71258; *Frdl.* **3**, 838). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 189—190°.

5-Acetamino-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester (S. 580) durch Acetylchlorid in Pyridin (Einhorn, Hollandt, *A.* **301**, 111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in verd. Natronlauge.

5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (Einhorn, Oppenheimer, *A.* **311**, 160; Ei., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 157°.

5-Chloracetamino-salicylsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-äthylester und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (E., O., *A.* **311**, 160; Ei., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 131,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform.

5-Benzamino-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 3-stdg. Erhitzen von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit Benzoylchlorid auf 170—180°; man wäscht das Produkt mit heißem Wasser, löst es in Eisessig und fällt mit heißem Wasser; die nun benzoesäurefreie Masse wird in warmer Ätzbarytlösung aufgenommen und das überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd gefällt; die Lösung der Bariumsalze fällt man mit Salzsäure und entzieht dem Niederschlage Beimengungen durch Chloroform (Dabney, *Am.* **5**, 23). — Fast amorphes Pulver. F: 252°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Gasolin, sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung 2.6-Dinitro-4-benzamino-phenol (Bd. XIII, S. 528). — $Ca(C_{14}H_{10}O_4N)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_{10}O_4N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Äthoxalylamino-salicylsäure, [4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) auf 5-Amino-salicylsäure (Piutti, *G.* **36** II, 736). — F: 235—236°.

N.N'-Oxalyl-bis-[5-amino-salicylsäure], N.N'-Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [-CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf 5-Amino-salicylsäure (P., *G.* **36** II, 736). — F: 280—281°.

5-Äthoxalylamino-2-methoxy-benzoesäure, [4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Oxalsäure-diäthylester auf 5-Amino-2-methoxy-benzoesäure (S. 580) (P., *G.* **36** II, 736). — F: 192°.

N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-malonamidsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Malonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 573) auf 5-Amino-salicylsäure (P., *G.* **36** II, 736). — F: 180°.

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

N.N'-Malonyl-bis-[5-amino-salicylsäure], N.N'-Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-malonamid $C_{17}H_{14}O_8N_2 = CH_2[CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Einw. von Malonsäure-diäthylester auf 5-Amino-salicylsäure (P., *G.* **36** II, 736). — F: 262—263°.

N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-malonamidsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Malonsäure-diäthylester auf 5-Amino-2-methoxy-benzoesäure (P., *G.* **36** II, 736). — F: 172°.

N.N'-Malonyl-bis-[5-amino-2-methoxy-benzoesäure], N.N'-Bis-[4-methoxy-3-carboxy-phenyl]-malonamid $C_{19}H_{18}O_8N_2 = CH_2[CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Einw. von Malonsäure-diäthylester auf 5-Amino-2-methoxy-benzoesäure (P., *G.* **36** II, 736). — F: 254°.

N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-succinamidsäure $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. F: 212—213° (P., *G.* **36** II, 736).

N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-succinamidsäure $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. F: 164—165° (P., *G.* **36** II, 736).

Citraconsäure-mono-[4-oxy-3-carboxy-anilid] $C_{12}H_{11}O_6N = HO_2C\cdot C_2H(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. Gelb. F: 183—184° (P., *G.* **36** II, 737).

Citraconsäure-mono-[4-methoxy-3-carboxy-anilid] $C_{13}H_{13}O_6N = HO_2C\cdot C_2H(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Gelb. F: 205° (P., *G.* **36** II, 737).

N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_6N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. F: 262—263° (P., *G.* **36** II, 737).

N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_6N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. F: 244° (P., *G.* **36** II, 737).

5-Ureido-salicylsäure, [4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 5-Amino-salicylsäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* **2**, 47; *J. pr.* [2] **1**, 234). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

N.N'-Carbonyl-bis-[5-amino-salicylsäure], N.N'-Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{12}O_7N_2 = CO[NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Ureido-salicylsäure auf 200° (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 235). — Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol.

5-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-salicylsäure, 4-Oxy-3-carboxy-anil des 4-Nitro-benzoylcyanids, [4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4'-nitro-phenyl] $C_{15}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CN):N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

B. Aus 5-Nitroso-salicylsäure [Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2758). — Mattgelbe Krystalle (aus Benzol oder Toluol). Schmilzt unscharf bei 231—236°. Löslich in Alkohol mit grüner, in Eisessig mit dunkler Farbe, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

4'-Nitro-4-oxy-2'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 581) durch Reduktion (KALLE & Co., D. R. P. 139679; *C.* **1903** I, 748) mit Schwefelammon (DIERBACH, *A.* **273**, 125). — Gelbes krystallinisches Pulver (K. & Co.), ziegelrote Krystalle (D.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (K. & Co.). Löslich in Alkalien mit roter, in Säuren mit gelber Farbe (D.). — Gibt beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefelkohlenstoff in verd. Alkohol einen Thioharnstoff, welcher beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen graublauen Schwefelfarbstoff liefert (K. & Co.). — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser (K. & Co.). — Natriumsalz. Rotbraune Nädelchen (aus konzentriert-wäßriger Lösung) (K. & Co.).

$NO_2\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

N-[2-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{14}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 5-Amino-salicylsäure auf 5'-Chlor-2'.4'-dinitro-2-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 365) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; *C.* **1900** II, 999). — Rote Kryställchen (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. A. S. F.

N-[4-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{14}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 5-Amino-salicylsäure auf 5'-Chlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; *C.* **1900** II, 999). — Dunkelrote Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 245° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sodalösung mit roter Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. A. S. F.

4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 581) (Höchster Farbw., D. R. P. 114269; *C.* **1900** II, 931). Beim Erhitzen von 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923) mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 150° (H. F., D. R. P. 112180, 114269; *C.* **1900** II, 701, 931). — Nadeln. Löslich in Soda; durch Essigsäure wieder fällbar (H. F., D. R. P. 112180, 114269). — Mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein blauer Farbstoff (H. F., D. R. P. 114269).

4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) durch gemeinsame Oxydation mit Salicylsäure und darauffolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 140733; *C.* **1903** I, 1011). — F: 175—177°. — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: C. & Co.

4-Oxy-4'-diäthylamino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75) durch gemeinsame Oxydation mit Salicylsäure und darauffolgende Reduktion (C. & Co., D. R. P. 140733; *C.* **1903** I, 1011). — Krystallinisches Pulver. F: 175—177°. Leicht löslich in Wasser. — Bildet mit Alkalien und Säuren leicht lösliche Salze. — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: C. & Co.

4-Oxy-2'.4'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_3N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 581) mit Zinnchlorür (DIERBACH, *A.* **273**, 124). — Unbeständig. — $2C_{13}H_{13}O_3N_3 + H_2SO_4$. Nadeln.

5-[4-Dimethylamino-benzalamino]-salicylsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 410; *C.* **1907** I, 109). — Krystalle. F: 265°. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

5-[4-Dimethylamino-cinnamalamino]-salicylsäure $C_{18}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure und 4-Dimethylamino-zimtaldehyd (S. 71) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* **5**, 411; *C.* **1907** I, 109). — Dunkelrote Nadeln. F: 206°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure (S. 583) und Diäthylamin (EINHORN, D. R. P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Läßt sich aus Wasser krystallisieren. Zersetzt sich gegen 250°.

5-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Methylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 175). — Nadeln. F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid violette Färbung. — $C_{11}H_{14}O_4N_2 + HCl$. Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 220° (Zers.).

5-[(N.N-Dimethyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Dimethylamin (EINHORN, D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — F: 59—60°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 237°.

5-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Äthylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 175; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — F: 58° bis 59°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{16}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225,5°.

5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Diäthylamin in Alkohol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 176; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester und Diäthylaminoessigsäureäthylester (Bd. IV, S. 350) bei 150—160° (EI., D. R. P. 108027; *C.* **1900** I, 1115). Aus 5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure in Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (EI., D. R. P. 108871; *C.* **1900** II, 303). — Schwach gelb gefärbtes, nicht krystallisierendes Öl. — Das salzsaure Salz gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (EI., O.). — Das salzsaure Salz wurde unter dem Namen „Nirvanin" als Lokalanästhetikum empfohlen (EI., O.). Unterscheidungsreaktionen zwischen Nirvanin und α-Eucain, β-Eucain, Cocain, Stovain, Alypin: SAPORETTI, *C.* **1909** II, 1015. — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 185° (Zers.) (EI., O.). — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (Zers.) (EI., O.). — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 150—151° (EI., O.). — $2C_{14}H_{20}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Lachsfarbener Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 210° (EI., O.).

5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-äthylester und Diäthylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 177; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Öl. — $C_{15}H_{22}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 198,5°.

5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-amid $C_{13}H_{19}O_3N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von 5-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 8-stdg. Erhitzen auf 130° (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 177). — Nadeln (aus Benzol). F: 144°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3-Brom-5-amino-salicylsäure $C_7H_6O_3NBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 121) mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2725). — Sehr unbeständig. — $C_7H_6O_3NBr + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Äther.

3-Nitro-5-amino-salicylsäure $C_7H_6O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Amino-salicylsäure mit Salpeterschwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 85989; *Frdl.* **4**, 158). — Blätter (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol. — Durch Reduktion entsteht 3.5-Diamino-salicylsäure (S. 587). — Natriumsalz. Braune Prismen.

5.2'.4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_8O_9N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-5-amino-salicylsäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; *C.* **1902** I, 792). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser; leichter löslich in heißer Sodalösung. — Liefert einen rotbraunen Schwefelfarbstoff.

$O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2H)(NO_2)\cdot OH$

Derivat von dem es unbestimmt ist, ob es von der 3-Amino- oder von der 5-Amino-2-oxy-benzoesäure abzuleiten ist.

5 oder 3-Brom-4.6-dinitro-3 oder 5-anilino-salicylsäure-β-naphthylester, 5-Brom-4.6 oder 2.6-dinitro-2 oder 4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-β-naphthylester $C_{23}H_{14}O_7N_3Br$, Formel I oder II. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-salicylsäure-β-naphthylester (s. Bd. X, S. 124) mit Anilin und wenig Alkohol (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1470). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 222°. Schwer löslich in Äther.

I. $C_6(CO_2\cdot C_{10}H_7)(OH)(NH\cdot C_6H_5)(NO_2)(Br)(O_2N)$ II. $C_6(CO_2\cdot C_{10}H_7)(OH)(Br)(NO_2)(NH\cdot C_6H_5)(O_2N)$

Derivat der 6-Amino-2-oxy-benzoesäure.

5-Chlor-3-nitro-6-amino-2-äthoxy-benzonitril $C_9H_8O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3.6-dinitro-2-äthoxy-benzonitril (Bd. X, S. 124) und alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *R.* **21**, 427). — Gelbe Krystalle. F: 157°.

CN; $H_2N\cdot$; $\cdot O\cdot C_2H_5$; $Cl\cdot$; $\cdot NO_2$

Diaminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure.

3.5-Diamino-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Diamino-salicylsäure[1]) $C_7H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 122) mit Jodphosphor und etwas Wasser (SAIZEW, *A.* **133**, 323). Aus 3-Nitro-5-amino-salicylsäure (S. 586) durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 85989; *Frdl.* **4**, 158). Aus 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3451). — Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem; leicht löslich in verd. Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure; gibt mit Eisenchlorid erst eine braunrote Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag (S.). — Verwendung der Tetrazoverbindung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 68303, 69166; *Frdl.* **3**, 638, 639. — $C_7H_8O_3N_2 + 2HCl$. Quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (S.). — $C_7H_8O_3N_2 + 2HI + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $C_7H_8O_3N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Quadratische Prismen. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (S.).

CO_2H; $\cdot OH$; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$

3-Amino-5-acetamino-salicylsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man nitriert 5-Acetamino-salicylsäure (S. 583) mit Salpeterschwefelsäure und reduziert die hierbei erhaltene 3-Nitro-5-acetamino-salicylsäure mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 163186; *C.* **1905** II, 1300). Aus dem Natriumsalz der 3.5-Diamino-salicylsäure in wäßr. Lösung und Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 164295; *C.* **1905** II, 1701). — Nadeln. F: 220° (C. & Co., D. R. P. 163186), 218° (H. F.). Schwer löslich in Wasser; die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 163186). — Gibt mit salpetriger Säure eine goldgelbe, in Wasser sehr wenig lösliche Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 163186), die mit Naphtholen etc. beizenfärbende Monoazofarbstoffe liefert (C. & Co., D. R. P. 170819; *C.* **1906** II, 643).

3-Amino-5-benzamino-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3.5-Diamino-salicylsäure in wäßr. Lösung und Benzoylchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 164295; *C.* **1905** II, 1701). — F: 221°.

$N^3.N^{3'}$-Carbonyl-bis-[3.5-diamino-salicylsäure], N.N'-Bis-[2-oxy-5-amino-3-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_7N_4 = CO[NH\cdot C_6H_2(OH)(NH_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Einw. von Phosgen (Bd. III, S. 13) und nachfolgende Reduktion (WEISS, D. R. P. 94634; *C.* **1898** I, 358). — Wird die diazotierte Verbindung mit α-Naphthylamin gekuppelt, weiter diazotiert und mit aromatischen Disulfonsäuren gekuppelt, so entstehen schwarze Disazofarbstoffe.

2. *Aminoderivate der 3-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 134).

2-Amino-3-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

2-Amino-3-oxy-benzoesäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 100°, neben anderen Verbindungen (KELLER, *Ar.* **246**, 15, 21). — Blättchen (aus Wasser). F: 164°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. — $C_7H_7O_3N + HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 198—200°. Wird durch Wasser dissoziiert.

CO_2H; $\cdot NH_2$; $\cdot OH$

2-Methylamino-3-oxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 100°, neben anderen Verbindungen (KELLER, *Ar.* **246**, 15, 19). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: ca. 260°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol; leicht löslich in Alkalien und Säuren (K.). — Reduziert in salzsaurer Lösung Goldchlorid und Platinchlorid (K.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Methylamin und 3-Oxy-benzoesäure (K.). — $C_8H_9O_3N + HCl + {}^1/_2 H_2O$. Farblose Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 214—215° (K.; E. SCHMIDT, Privatmitteilung); schmilzt, bei 50—60° getrocknet, bei 217—218° (POMMEREHNE, *Ar.* **242**, 296). Sehr leicht löslich; die Lösung färbt sich beim

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Stehen an der Luft oder bei längerem Erwärmen rot (K.). — $C_8H_9O_3N + HI$. Farblose Tafeln (P.). Schmilzt lufttrocken bei 213—214° (K.; E. SCHMIDT, Privatmitteilung).

2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäure, Damasceninsäure, „Damascenin S" $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Damascenin (s. u.) mit verdünnter alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler (KELLER, *Ar.* **246**, 28). — Krystallisiert aus Wasser in Tafeln mit 3 Mol. H_2O (POMMEREHNE, *Ar.* **239**, 35; K., *Ar.* **242**, 306). Die wasserhaltigen Krystalle sind monoklin prismatisch (SCHWANTKE, *Z. Kr.* **46**, 91; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 514); sie schmelzen bei 76—77° (P., *Ar.* **239**, 35), 78° (K., *Ar.* **242**, 306). Sie verwittern an der Luft, verlieren das Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei 50° und schmelzen dann bei 140—141° (P., *Ar.* **239**, 35), 143—144° (K., *Ar.* **242**, 306). Krystallisiert aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Chloroform wasserfrei in Tafeln vom Schmelzpunkt 144° (K., *Ar.* **242**, 307). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Essigester und Chloroform, noch schwerer in Äther; die Lösungen in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform fluorescieren blau; die wäßr. Lösung reagiert sauer und zersetzt Carbonate (K., *Ar.* **242**, 306). — Reagiert in absolut-alkoholischer Lösung mit 2 At.-Gew. Brom unter Bildung des Hydrobromids der x-Brom-2-methylamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* **242**, 314). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* **242**, 321). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) werden je nach den Bedingungen 2-Methylamino-3-oxy-benzoesäure (S. 587), 2-Amino-3-oxy-benzoesäure (S. 587), Methyl-o-anisidin (Bd. XIII, S. 362) und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) erhalten (K., *Ar.* **242**, 323; **246**, 15). Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade entsteht das Hydrojodid der 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* **242**, 317). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Damasceninsäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhält man Damasceninsäure-methylester (Damascenin, s. u.) (K., *Ar.* **246**, 29). — $AgC_9H_{10}O_3N + H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Silberabscheidung (K., *Ar.* **242**, 311). — $Ba(C_9H_{10}O_3N)_2 + C_9H_{11}O_3N$. Blättchen (P., *Ar.* **242**, 297). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$. Krystalle. Triklin pinakoidal (SCHWANTKE, *Z. Kr.* **46**, 93; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 514). Schmilzt lufttrocken bei 199—202° (P., *Ar.* **239**, 38), bei schnellem Erhitzen bei 209—211° (K., *Ar.* **242**, 309). Verwittert bei längerem Aufbewahren (SCH.). — $C_9H_{11}O_3N + HBr + H_2O$. Farblose Krystalle (aus wäßr. Lösung). Triklin pinakoidal (SCH., *Z. Kr.* **46**, 95; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 515). Schmilzt lufttrocken bei 204—206° (K., *Ar.* **242**, 310). Verwittert bei längerem Aufbewahren (SCH.). — $C_9H_{11}O_3N + HI + H_2O$. Gelbliche Krystalle. Triklin pinakoidal (SCH., *Z. Kr.* **46**, 97; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 516). F: 179° (SCH.). — $C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. F: 209—210°; sehr leicht löslich in Wasser (K., *Ar.* **242**, 310). — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 202—203° (P., *Ar.* **239**, 38; K., *Ar.* **242**, 309).

2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester, Damasceninsäure-methylester, Damascenin $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. EWINS, *Soc.* **101** [1912], 544. — *V.* In den Samenschalen von Nigella damascena L. (SCHNEIDER, Dissertation [Erlangen 1890], S. 10, 39; *P. C. H.* **31**, 173, 191). In den Samen von Nigella aristata Sb. et Sm. (KELLER, *Ar.* **246**, 7). — *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Damasceninsäure (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (KE., *Ar.* **246**, 29). — *Darst.* Man zieht die zerquetschten Samen von Nigella damascena L. wiederholt mit Benzin aus, schüttelt die durch Absitzenlassen geklärten Benzinlösungen mit verd. Salzsäure und versetzt die filtrierte salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Sodalösung; man löst den so erhaltenen Niederschlag in absol. Alkohol, filtriert, läßt die alkoh. Lösung verdunsten und reinigt den erhaltenen Rückstand durch wiederholtes Schmelzen und Krystallisierenlassen (SCHNEIDER). Man zieht die nicht zerquetschten Samen von Nigella damascena L. mit salzsaurem Wasser kalt aus und schüttelt die mit Soda alkalisch gemachten Auszüge mit Benzin; die Benzinlösungen werden wie oben verarbeitet (SCHNEIDER). — Bläulich fluorescierende, narkotisch riechende (SCHN.; POMMEREHNE, *Ar.* **238**, 543) Prismen (aus absol. Alkohol). F: 26° (P., *Ar.* **238**, 543), 27° (unkorr.) (SCHN.). Kp_{10}: 157° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1899** II, 880; vgl. KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* **49** [1916], 584), Kp_{750}: ca. 270° (E.). Mit Wasserdampf flüchtig (SCHN.). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin; die Lösungen fluorescieren blau (SCHN.). — Wird sehr leicht, z. B. schon beim Umkrystallieren seines Hydrochlorids aus Wasser zu Damasceninsäure (s. o.) verseift (KE., *Ar.* **246**, 29; **263** [1925], 482; E.; vgl. SCHI. & Co.). Gibt mit salpetriger Säure 2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester (S. 589) (KE., *Ar.* **246**, 11). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflußkühler das Hydrojodid des 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylesters (S. 589) (KE., *Ar.* **246**, 10). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + H_2O$. Prismen oder Nadeln. Verliert im Vakuum 1 Mol. Wasser (KE., *Ar.* **246**, 9).

F: 121° (SCHN.; KE., *Ar.* **246**, 9). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Äther; die alkoh. Lösung fluoresciert nicht (KE., *Ar.* **246**, 9). — $C_{10}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Nädelchen. F: 168—170° (SCHN.). — Nitrat. Säulen (aus Wasser). F: 98°; ist bei 180° blau gefärbt (SCHN.). — $2C_{10}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 191° (KE., *Ar.* **246**, 9, 29).

2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade; man zersetzt das entstandene Hydrojodid mit Sodalösung (KELLER, *Ar.* **242**, 317, 318). — Farblose Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 118—119°; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther (K.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-jodmethylat (s. u.) (K.). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (POMMEREHNE, *Ar.* **238**, 552). — $C_{10}H_{13}O_3N + HI + 2H_2O$. Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmilzt lufttrocken bei 168—170° (P.), 172—173°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Nitrat. Nadeln (aus Wasser oder absol. Alkohol). F: 120—121°; färbt sich an der Luft gelb (P.). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Tafeln oder Nadeln. F: 153—155° (P.). — $2C_{10}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei ca. 181—183° (P.).

2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Damascenin (S. 588) mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflußkühler (KELLER, *Ar.* **246**, 10). — $C_{11}H_{15}O_3N + HI$. Nadeln und Tafeln (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in Wasser.

2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-hydroxymethylat $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (KELLER, *Ar.* **242**, 319). — Chlorid. Verwitternde Nadeln (aus verdunstendem Alkohol). F: 185—186°. — Jodid $C_{11}H_{16}O_3N \cdot I + H_2O$. Weiße Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 50—60° bei 164—166°, lufttrocken bei 175—176°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-[Acetylmethylamino]-3-methoxy-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Damasceninsäure (S. 588) mit Essigsäureanhydrid (KELLER, *Ar.* **242**, 315). — Rechteckige Tafeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 203—204°. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Damasceninsäure (S. 588) in salzsaurer Lösung (KELLER, *Ar.* **242**, 321). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser.

2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Damascenin (S. 588) in salzsaurer Lösung (KELLER, *Ar.* **246**, 11). — Strahlig-krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 60°, schmilzt dann allmählich und ist bei 72° ganz geschmolzen.

x-Brom-2-methylamino-3-methoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Hinzufügen einer konz. Lösung von Brom in absol. Alkohol zu einer absolut-alkoholischen Lösung von Damasceninsäure (KELLER, *Ar.* **242**, 314). — $C_9H_{10}O_3NBr + HBr$. Nadeln. F: 206—208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Amino-3-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

4-Amino-3-oxy-benzoesäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 146) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 43; EI., D. R. P. 97335; *C.* **1898** II, 526). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 216° nach vorheriger Dunkelfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Gibt mit $FeCl_3$ dunkelblaue Färbung bezw. braunen Niederschlag.

CO_2H (Benzolring mit OH in 3-, NH_2 in 4-Stellung)

Methylester $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 146) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EI.,

PF., *A.* **311**, 44; EI., D. R. P. 97335; *C.* **1898** II, 526). Beim Kochen von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (EI., PF.; EI.). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). F: 120—121°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und heißem Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin; gibt mit $FeCl_3$ Braunfärbung (EI., PF.; EI.). Wirkt anästhesierend. — Wurde unter der Bezeichnung „Orthoform" als Lokalanästhetikum empfohlen (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 673; EI., *A.* **311**, 33). — Hydrochlorid. Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung reagiert sauer (EI., HEINZ). — Salz der „Benzylsulfonsäure" (Bd. XI, S. 116). Nadeln. F: 210° (Zers.) (Höchster Farbw., D. R. P. 147580; *C.* **1904** I, 130).

Äthylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 146) mit Zinnchlorür und Salzsäure (EI., PF., *A.* **311**, 45; EI., D. R. P. 97335; *C.* **1898** II, 526). Beim Behandeln von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure (EI., PF.; EI.). — Blättchen (aus Chloroform-Ligroin). F: 98°; schwer löslich in Wasser, Ligroin oder Chloroform; sonst leicht löslich; gibt mit $FeCl_3$ eine braungelbe Färbung (EI., PF.; EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672; EI.).

4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure $C_{12}H_{17}O_3N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung des 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylesters mit Natrium und Isoamylalkohol (EI., HÜTZ, *A.* **311**, 74). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 171—172°.

Äthylester $C_{14}H_{21}O_3N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer mit Salzsäure gesättigten alkoh. Lösung der 4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure unter Rückfluß (EI., HÜTZ, *A.* **311**, 75). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 108—109°. Löslich in verd. Natronlauge und Mineralsäuren.

4-[β.β.β-Trichlor-äthylidenamino]-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_8O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusammenreiben von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester mit der äquimolekularen Menge Chloral oder durch Eintragen des Esters in geschmolzenes Chloralhydrat (KALLE & Co., D. R. P. 112216; *C.* **1900** II, 791). — Gelbe Krusten. F: 135°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Äther.

4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Suspension des 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylesters in Benzol mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 157, 161; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (EI., O.). Unlöslich in Benzol (EI., O.). — Liefert beim Auflösen in verd. Natronlauge oder beim Erwärmen der verd. alkoh. Lösung mit Pottasche 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(7)-methylester $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{NH-CO}_{O-CH_2}$ (Syst. No. 4330) (EI., O.).

4-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(7)-methylester (Syst. No. 4330), bei der Einw. von Diäthylamin auf 4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester (EI., O., *A.* **311**, 168; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Äther und Aceton. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 95—96°. Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung.

4-Isoamylnitrosamino-3-oxy-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = ON\cdot N(C_5H_{11})\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer angesäuerten Lösung der 4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure mit Natriumnitrit (EINHORN, HÜTZ, *A.* **311**, 75). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 152° bis 153°.

2.6-Dinitro-4-amino-3-oxy-benzonitril, 2.4-Dinitro-6-amino-3-cyan-phenol $C_7H_4O_5N_4 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Pikraminsäure (Bd. XIII, S. 394) mit Cyankalium in wenig Wasser auf dem Wasserbade [neben dem Kaliumsalz des 6-Nitro-2-hydroxylamino-4-amino-3-oxy-benzonitrils (Syst. No. 1939)]; man zerlegt das Kaliumsalz durch Salzsäure (BORSCHE, HEYDE, *B.* **38**, 3940). — Rotgelbes Pulver (aus Methylalkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert durch Entamidierung 2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitril (Bd. X, S. 147). — $NH_4C_7H_3O_5N_4$. Dunkelrote Krystalle.

Zersetzt sich gegen 150° explosionsartig. Leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_3O_5N_4$. Dunkelbraune, metallglänzende Krystalle. In Wasser mit dunkelroter Farbe löslich. — Salz des Anilins $C_7H_4O_5N_4 + C_6H_7N$. Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 150° explosionsartig. Leicht löslich in Wasser.

6.6'-Diamino-diphenylsulfon-dicarbonsäure-(3.3')[1] $C_{14}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170—190° (MICHAEL, NORTON, *B.* **10**, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 350°. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform. — $Ag_2C_{14}H_{10}O_6N_2S$. Blättchen. In kaltem Wasser fast unlöslich. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Fast unlöslich in Wasser.

HO_2C CO_2H / $\cdot SO_2 \cdot$ / NH_2 NH_2

6-Amino-3-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

6-Amino-3-oxy-benzoesäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1932). Neben Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2214) und anderen Produkten, beim Kochen von 2-Hydroxylamino-benzoesäure (Syst. No. 1939) mit Wasser in einem Kohlendioxydstrom (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2309). Beim Erwärmen von 6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (LIMPRICHT, *A.* **263**, 234) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G.* **36** II, 310). — Prismen (aus wäßr. Lösung). Der Schmelzpunkt variiert mit der Art des Erhitzens; bei Benutzung eines auf 218° vorgewärmten Bades wurde der Schmelzpunkt 248° gefunden (B., PY.). Sehr schwer löslich in Wasser (L., *A.* **263**, 234; PU.) und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und in verd. Alkalien mit blauer Fluorescenz (PU.). — Die wäßr. Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung (G.; PU.). Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen intensiv violett und reduziert Silbersalzlösung in der Kälte (G.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids in einem Kohlendioxydstrom auf 150—200° entsteht 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (L., *A.* **263**, 235). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Anilin entstehen 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444) und N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80) (L., *B.* **22**, 2912). — $C_7H_7O_3N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (L., *A.* **263**, 234). — $C_7H_7O_3N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser) (G.).

CO_2H / $H_2N\cdot$ / $\cdot OH$

Methylester $C_8H_9O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-benzoesäure-methylester in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1933). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung in der Kälte (G.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Äthylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Wasser). F: 146° (GATTERMANN, *B.* **27**, 1933).

6-Anilino-3-methoxy-benzoesäure, 4-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g 6-chlor-3-methoxy-benzoesaurem Kalium (Bd. X, S. 143) in 5 ccm Isoamylalkohol mit 2—3 g Anilin, 1 g Kaliumcarbonat und ca. 0,05 g Kupferpulver unter Rückfluß (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2125). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, schwer in Benzol, sehr wenig in siedendem Ligroin; die Lösungen in Alkalien sind fast farblos. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 2-Methoxy-acridon (Syst. No. 3239).

6-β-Naphthylamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 6-chlor-3-methoxy-benzoesaurem Kalium in Isoamylalkohol mit β-Naphthylamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2126). — Gelbe Nadeln. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

6-o-Anisidino-3-methoxy-benzoesäure, 4.2'-Dimethoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen einer Lösung von 2 g 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure in 15 ccm Isoamylalkohol mit 3,6 g

---

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von M. T. BOGERT.

o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358), 2 g Kaliumcarbonat und ca. 0,1 g Kupfer (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2126). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, ziemlich in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme mit gelber Farbe; die smaragdgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braun und fluoresciert grün.

6-[2-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln gleicher Mengen 2-Nitro-benzaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (PUXEDDU, *G.* **39** II, 23). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

6-[3-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Amino-3-oxy-benzoesäure und 3-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, *G.* **39** II, 24). — Gelbgrüne Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°.

6-[4-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **39** II, 24). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°.

6-Salicylalamino-3-oxy-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (P., *G.* **39** II, 25). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 248°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in warmem Eisessig und warmem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure.

6-Anisalamino-3-oxy-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **39** II, 26). — Gelbe Nadeln (aus schwach verdünntem Alkohol). F: 227,8°. Unlöslich in Wasser und fast allen organischen Solvenzien, löslich in warmem Alkohol mit blauer Fluorescenz.

6-Vanillalamino-3-oxy-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (P., *G.* **39** II, 27). — Rote und gelbe Krystalle. F: 267° (Zers.).

3. ***Aminoderivate der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 149).

Monoaminoderivate der 4-Oxy-benzoesäure.

2-Amino-4-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

2-Amino-4-oxy-benzoesäure(?) $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) mit wäßr. Ammoniumcarbonatlösung unter Druck auf 110° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 50835; *Frdl.* **2**, 139). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung in 3-Amino-phenol und Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Toluol und Chloroform. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

CO_2H / $\cdot NH_2$ (?) / OH

2-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure(?) $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Kohlendioxyd auf trocknes 3-Dimethylamino-phenol-natrium oder -kalium (Bd. XIII, S. 405) bei 120—140° unter Druck (Ges. f. ch. Ind., D. R. P. 50835; *Frdl.* **2**, 139). — Nadeln (aus Toluol). Schmilzt bei 145—146° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol und Benzol. — Das Hydrochlorid und die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

2-Anilino-4-methoxy-benzoesäure, 2-Anilino-anissäure[1]**, 5-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)** $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-anissäure (Bd. X, S. 175) und Anilin in amylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Pottasche und etwas Kupferpulver (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 370). — Blättchen (aus Benzol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Methoxy-acridon (Syst. No. 3239).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

3-Amino-4-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

3-Amino-4-oxy-benzoesäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylesters (S. 594) mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 1 Vol. Wasser) (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 992). Beim Behandeln der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* **1866**, 648; DIEPOLDER, *B.* **29**, 1757). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 201°; fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig und Wasser (AU., R.). — Gibt bei der Destillation 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) (D.). Das salzsaure Salz gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die Aminophenoxazoncarbonsäure der nebenstehenden Formel (s. bei der entsprechenden Leukoverbindung, Syst. No. 4386) (D.). Gibt mit salpetriger Säure 3-Diazo-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3N_2$ (Syst. No. 2201) (D.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 55649, 58271, 60494, 62003, 86314; *Frdl.* **2**, 329; **3**, 614, 617, 629; **4**, 795; ERDMANN, BORGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* **4**, 785. — $C_7H_7O_3N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol) (AU., R.). — Sulfat. Nadeln (BARTH).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure, 3-Amino-anissäure[1] $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des 3-Amino-anissäure-methylesters (S. 594) mit Natronlauge (AUWERS, *B.* **30**, 1477). Beim Behandeln von 3-Nitro-anissäure (Bd. X, S. 181) mit alkoh. Schwefelammonium (ZININ, *A.* **92**, 327; CAHOURS, *A.* **109**, 21; AU., *B.* **30**, 1477) oder besser mit Zinn und Salzsäure (AU.). Beim Behandeln von 5-Brom-3-amino-anissäure (S. 598) mit Zink und Salzsäure (BALBIANO, *G.* **14**, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 204° (AU.), 204—205° (Zers.) (BAL.). Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (Z.; BAL.). Löst sich in ca. 800 Tln. siedendem Wasser (Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Bariumoxyd in Kohlendioxyd und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) (C.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 63069; *Frdl.* **3**, 630. — $AgC_8H_8O_3N$. Käsiger Niederschlag (Z.). — $Ca(C_8H_8O_3N)_2$ (bei 80°). Krystallisiert schwer. Sehr leicht löslich in Wasser (BAL.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Wasser, kaum löslich in überschüssiger Salzsäure (C.). — $C_8H_9O_3N + HI$. Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GRIESS, *A.* **117**, 54). — $2C_8H_9O_3N + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C.). — $C_8H_9O_3N + HNO_3$. Prismen (C.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol (C.).

3-Amino-4-äthoxy-benzoesäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3-Acetamino-4-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 603) und Abspaltung der Acetylgruppe (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 189838; *C.* **1908** I, 423). — F: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Äthylalkohol oder Methylalkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure in der zehnfachen Menge Methylalkohol mit Chlorwasserstoff und 8-stdg. Kochen der Flüssigkeit (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 46; EI., D. R. P. 97333; *C.* **1898** II, 525). Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 182) in wäßr. Alkohol mit Aluminiumamalgam (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 991), mit Zinn und Salzsäure (EI., D. R. P. 97334; *C.* **1898** II, 526) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EI., PF.). — Dimorph; scheidet sich aus Chloroform, Benzol oder Eisessig gewöhnlich in Nadeln vom Schmelzpunkt 142° ab (EI., PF.), aus Chloroform gelegentlich auch in Krystallen vom Schmelzpunkt 110—111° (AU., RÖ.; EI., PF.). Die Form vom Schmelzpunkt 110—111° entsteht stets beim langsamen Verdunsten einer mit etwas Äthylendiamin versetzten wäßrigen Lösung (EI., RUPPERT, *A.* **325**, 305). Die Form vom Schmelzpunkt 110° bis 111° zeigt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 142° (EI., PF.). Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Benzol (EI., D. R. P. 97333). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 350. Löst sich in konz. Salpetersäure mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet (EI., RU.). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung bezw. schmutziggrünen Niederschlag (EI., PF., *A.* **311**, 46; EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672); das salzsaure Salz gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung (EI., RU.). — Liefert beim Stehen mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

3-Dimethylamino-anissäure-jodmethylat $(CH_3)_3NI \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (S. 595), beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in alkoh. Lösung dagegen 3-Methylamino- und 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 595) (EI., RU.). Wurde unter der Bezeichnung „Orthoform neu" als Lokalanästhetikum eingeführt (EI., *A.* **311**, 33). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225° (Zers.); leicht löslich in Wasser (EI., RU.). — $C_8H_9O_3N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (Zers.); löslich in Wasser (EI., RU.). — $2C_8H_9O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (EI., RU.). — $C_8H_9O_3N + HNO_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol) (EI., RU.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + ZnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (EI., RU.). — $C_8H_9O_3N + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°; schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Quecksilberoxyd und Quecksilber (EI., RU.). — $C_8H_9O_3N + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Schwach rötlich gefärbte Nadeln (aus wäßriger, chlorwasserstoffhaltiger Lösung). F: 185°; ziemlich leicht löslich in Wasser (EI., RU.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 225°; scheidet beim Erwärmen in wäßr. Lösung leicht Platin ab (EI., RU.). — Salz der Benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 116). Nadeln. F: 235° (Zers.) (Höchster Farbw., D. R. P. 147580; *C.* **1904** I, 130). — Salz der m-Benzoldisulfonsäure (Bd. XI, S. 199). Nadeln. F: 142° (Zers.) (RITSERT, D. R. P. 150070; *C.* **1904** I, 975).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Amino-anissäure-methylester[1] $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-anissäure-methylester (Bd. X, S. 182) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Aluminiumamalgam (AUWERS, *B.* **30**, 1477) oder in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* **109**, 26). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86° (AU.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (AU.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 213°; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Prismen. Leicht löslich in warmem Alkohol (C.).

3-Amino-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 157—158°; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

2-Amino-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid $C_{10}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid (Bd. X, S. 182) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in alkoh. Lösung (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform; leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Geht durch längere Einw. verd. Mineralsäuren sowie beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (etwa 190°) in 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(6)-methylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \langle {NH-CO \atop O-CH_2} \rangle$ (Syst. No. 4330) über.

[Formel: $CO_2 \cdot CH_3$ / $\cdot NH_2$ / $O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$]

3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure mit Alkohol (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 46; EI., D. R. P. 97333; *C.* **1898** II, 525). Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 182) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**. 991), mit Zinn und Salzsäure (EI., D. R. P. 97334; *C.* **1898** II, 526) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EI., PF.). Aus 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) durch Kuppelung mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und Reduktion der entstehenden Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 111932; *C.* **1900** II, 650). — Dimorph (EI., PF.). Nädelchen (aus Chloroform und wenig Ligroin) vom Schmelzpunkt 84° bezw. Blättchen (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 112° (EI., PF.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (EI., D. R. P. 97334), schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin (EI., PF.). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung (EI., PF.; EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). Wirkt anästhesierend (EI., H.). — Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich (EI., D. R. P. 97334).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Amino-anissäure-äthylester[1] $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-anissäure-äthylester (Bd. X, S. 182) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* **109**, 25). — Prismen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser. — $2C_{10}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichrote Prismen. Unlöslich in Äther.

3-Amino-4-oxy-benzonitril, 2-Amino-4-cyan-phenol $C_7H_6ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (Bd. X, S. 183) mit Aluminium-

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

amalgam in verd. Alkohol (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 997). — Blättchen (aus Wasser). F: 157° bis 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 16,7 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 593) und 57,8 g Methyljodid 5—6 Stdn. in alkoh. Lösung, destilliert einen Teil des Lösungsmittels ab und fällt mit Äther die jodwasserstoffsauren Salze des 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylesters und 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylesters aus; man macht mit Soda das Gemisch der beiden Basen frei und erwärmt es mit Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) auf dem Wasserbade; Äther nimmt aus dem Reaktionsgemisch den 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester auf, während er 3-Methyl-benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330) ungelöst läßt; aus letzterer Verbindung erhält man durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° die 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. — Hydrochlorid. Kryställchen (aus Alkohol + Essigester). F: 220°.

3-Methylamino-4-methoxy-benzoesäure, 3-Methylamino-anissäure[1] $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-amino-anissaures Kalium (GRIESS, *B.* **5**, 1042). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol oder Äther, leicht in heißem Alkohol. — $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kalter Salzsäure.

3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt die methylalkoholische Lösung von 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure mit Chlorwasserstoff und kocht 1 Stde. (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 329). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°.

3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 59,5—60°; leicht löslich in Natronlauge, schwieriger in Sodalösung; färbt sich mit Eisenchlorid violett (EI., R., *A.* **325**, 330). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 862, 871. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 176° (EI., R.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 197° (EI., R.).

3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Dimethylamino-anissäure-methylester[1] $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain (s. u.) (GRIESS, *B.* **6**, 588; EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 326). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 3-Amino-anissäure-methylester (S. 594) undMethyljodid in methylalkoholischer Lösung (EI., R.). — Farbloses, an der Luft sich dunkelbraun färbendes, stark lichtbrechendes Öl. Kp: 288° (GR.; EI., R.). Unlöslich in Wasser (GR.). — $C_{11}H_{15}O_3N + HI$. Warzen (aus Alkohol). F: 177° (EI., R.).

3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-hydroxymethylat, 3-Dimethylamino-anissäure-hydroxymethylat[1], **Ammoniumbase des 3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethylanisbetains** $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 3-Amino-anissäure (S. 593) mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und konz. Kalilauge in Methylalkohol (GRIESS, *B.* **6**, 587) sowie bei mehrtägigem Stehen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 593) mit Methyljodid in alkoh.-alkalischer Lösung (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 325); aus dem Jodid erhält man durch Behandlung mit Bleihydroxyd das 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain (s. u.) (G.). — Jodid $C_{11}H_{16}O_3N \cdot I + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 206° (EI., R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (GR.). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{16}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (G.).

Anhydrid, 3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylbetain, 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain, Trimethylanisbetain $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen mit $5 H_2O$ (aus Wasser). Schmeckt bitter (GRIESS, *B.* **6**, 587). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (G.). Gibt bei der Destillation 3-Dimethylamino-anissäure-methylester (G.; EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 326).

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

[3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester]-jodmethylat $C_{11}H_{16}O_3NI = (CH_3)_3NI \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 595) in methylakoholischer Lösung durch Methyljodid (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Äthyljodid in alkoh. Lösung entsteht ein Gemisch der Hydrojodide von 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester; man macht die Basen mit Soda frei, löst sie in verd. Natronlauge und schüttelt mit einer Phosgen-Toluol-Lösung unter Eiskühlung, bis saure Reaktion eintritt; 3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester bleibt gelöst, während 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester in 3-Äthyl-benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330) übergeht, der ausfällt; man erhitzt diese Verbindung mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° und verestert die erhaltene 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (EI., R., *A.* **325**, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (EI., R.). — Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 863, 871. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (EI., R.).

3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{17}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine Mischung von 25 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester, 70 g Äthyljodid und 15 g Ätzkali 2 Tage in alkoh. Lösung stehen (EI., R., *A.* **325**, 332). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Helles, stark lichtbrechendes Öl. Erstarrt unterhalb 0°. Kp: 285°. Gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. — $C_{12}H_{17}O_3N + HI$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 188°.

3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure $C_{12}H_{17}O_3N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung des 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylesters (S. 593) mit Natrium und Isoamylalkohol (EINHORN, HÜTZ, *A.* **311**, 76). — Amorpher Niederschlag. — $C_{12}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 238°.

Äthylester $C_{14}H_{21}O_3N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoh. Lösung von 3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure (s. o.) (EI., H., *A.* **311**, 77). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 69—71°.

3-[β.β.β-Trichlor-äthylidenamino]-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_8O_3NCl_3 = CCl_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chloral (KALLE & Co., D. R. P. 112216; *C.* **1900** II, 791). — Gelbe Krusten. F: 152°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Chloral ab.

3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Acetylchlorid in Benzol beim Kochen (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 320). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 198°. Löslich in Alkalilauge.

3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 161; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). Aus 1 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und etwa 5 g Chloressigsäure durch Zusammenschmelzen bei 150—160° (EI., RUPPERT, *A.* **325**, 332). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 191—192°.

3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 4308) bei der Reduktion des 3-Nitro-4-acetoxy-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 183) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 67). Aus 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester durch Kochen mit verd. Alkohol oder Essigsäure (EI., PF.). — Rhomben oder Prismen (aus Eisessig, Alkohol oder Äthylacetat). F: 199°. Schwer löslich in Äther, Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Spaltet beim Erwärmen mit Zinkchlorid im Ölbade Wasser ab unter Bildung von 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

3-Isobutyrylamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-isobutyryloxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) durch Eintragen in die berechnete Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure (EI., PF., *A.* **311**, 70). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 135—136°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren.

3-Benzamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylesters (Bd. X, S. 182) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 72; EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 241°. Wirkt anästhesierend (EI., H.).

3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoesäure, [6-Oxy-3-carboxy-phenyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (s. u.) beim Erwärmen mit Natronlauge (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 323). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 280°.

3-Ureido-4-methoxy-benzoesäure, 3-Ureido-anissäure[1], **[6-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff** $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer 3-Amino-anissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (MENSCHUTKIN, *A.* **153**, 99). — Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in ca. 2000 Tln. siedendem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_4N_2)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

3-Carbäthoxyamino-4-äthoxy-benzoesäure, [6-Äthoxy-3-carboxy-phenyl]-urethan $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-äthoxy-benzoesäure (S. 593) in verd. Sodalösung mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 189838; *C.* **1908** I, 423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° bis 212°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Methylalkohol. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoesäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-urethan $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chlorameisensäure-äthylester in Pyridinlösung (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 323). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 158°. Gibt in verd. alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine nach einiger Zeit verschwindende Grünfärbung.

[6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-carbamidsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester in äther. Lösung beim Erwärmen mit Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) auf dem Wasserbade (EI., R., *A.* **325**, 325). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 161°. Löslich in Alkalilauge. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Zerfällt in alkoh. Lösung unter Rotfärbung leicht in Brenzcatechin und Benzoxazolon-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330).

[Formel: Benzolring mit $CO_2 \cdot CH_3$, $NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$, OH]

3-Ureido-4-oxy-benzoesäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester in verdünnter salzsaurer Lösung und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (EI., R., *A.* **325**, 321). — Prismatische Kryställchen (aus Methylalkohol). F: 183°.

3-Thioureido-4-oxy-benzoesäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-thioharnstoff $C_9H_{10}O_3N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester in wäßr. Lösung und Kaliumrhodanid (Bd. III, S. 150) beim Erwärmen auf dem Wasserbade (EI., R., *A.* **325**, 322). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°.

6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure-äthylester, N-[6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-glycin-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chloressigsäureäthylester in alkoh. Lösung beim Kochen unter Zugabe von Soda (EI., R., *A.* **325**, 322). — Nadeln mit Krystallalkohol (aus verd. Alkohol). Wird beim Liegen an der Luft alkoholfrei. Schmilzt alkoholhaltig bei 99—100°, alkoholfrei bei 126°. Leicht löslich in Natronlauge. Färbt sich mit Eisenchlorid in verd. alkoh. Lösung grün.

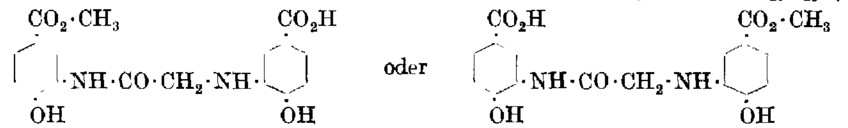
[Formel: Benzolring mit $CO_2 \cdot CH_3$, $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, OH]

3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-amino]-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(6)-methylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \langle {NH-CO \atop O-CH_2} \rangle$ (Syst. No. 4330) bei der Einw. von Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) unter Eiskühlung auf 3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 596) (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* **311**, 171; EI., D. R. P. 106502; *C.* **1900** I, 883). — Blättchen (aus Aceton). F: 174,5°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch. Erweicht bei 60—80°, erstarrt dann und schmilzt schließlich bei 162°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

---

[1] Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

[6-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid] oder **[6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carboxy-anilid]** $C_{17}H_{16}O_7N_2$ =



B. Aus 2 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 0,57 g Chloressigsäure bei 190° (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 334). — Amorph. Schmilzt noch nicht bei 280°.

[6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid] $C_{18}H_{18}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 0,57 g Chloressigsäure durch Zusammenschmelzen bei 150—160° (EI., R., *A.* **325**, 333). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in Natronlauge. Färbt sich in verd. alkoh. Lösung mit Eisenchlorid tief grün.

$CO_2\cdot CH_3$ ... $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot$ ... $CO_2\cdot CH_3$; OH, OH

3-Benzolsulfamino-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (EI., R., *A.* **325**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Alkohol, Essigester und anderen gebräuchlichen Mitteln. Unlöslich in Mineralsäuren. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine bald mißfarbig werdende Grünfärbung.

3-Thionylamino-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Thionylamino-anissäure-äthylester [1]) $C_{10}H_{11}O_4NS = OS:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 15 g 3-Amino-anissäure-äthylester, gelöst in 75 g Benzol, und 9 g Thionylchlorid (HERRE, *B.* **28**, 600). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 45°. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt.

3-Isoamylnitrosamino-4-oxy-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = ON\cdot N(C_5H_{11})\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure in angesäuerter Lösung mit Natriumnitrit (EINHORN, HÜTZ, *A.* **311**, 77). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). Zers. sich bei 157—158°.

5-Brom-3-amino-4-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-3-amino-anissäure [1]) $C_8H_8O_3NBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-anissäure (Bd. X, S. 183) in wäßr. Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (BALBIANO, *G.* **14**, 245). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 185—187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — $Ca(C_8H_7O_3NBr)_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_3NBr)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_8O_3NBr + HCl$. Nadeln. Erweicht unter Zersetzung bei 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Verliert beim Kochen mit Wasser die Salzsäure.

5-Nitro-3-amino-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OEHLER, D. R. P. 151332; *C.* **1904** I, 1506; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 172983; *C.* **1906** II, 986).

6-Nitro-3-amino-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Phosgen auf 3-Amino-4-oxy-benzoesäure einwirken, nitriert das Reaktionsprodukt und verseift die entstandene Verbindung durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd oder Soda (Höchster Farbw., D. R. P. 184689; *C.* **1907** II, 764). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe. Die salzsaure Lösung gibt mit Nitrit eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 184689, 188819; *C.* **1907** II, 764, 1571.

3-Amino-4-phenylsulfon-benzoesäure, 2-Amino-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{11}O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) (Bd. X, S. 186) durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1156). — Krystalle (aus Alkohol). F: 270—275°. Schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Eisessig. Die heiße alkoholische Lösung fluoresciert blau.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

Diaminoderivat der 4-Oxy-benzoesäure.

3.5-Diamino-4-oxy-benzoesäure $C_7H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183) mit Zinn und Salzsäure oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (REVERDIN, *Bl.* [4] 3, 593; *C.* 1908 II, 159). — Blättchen. F: 205°. Oxydiert sich leicht. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Prismatische Nadeln. Löslich in Wasser.

CO_2H; $H_2N \cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$; OH

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 187).

α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril, [2-Oxy-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf ein Gemisch von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf eine alkoh. Lösung von Salicylal-anilin (Bd. XII, S. 217) (H.). Man erwärmt das aus Salicylal-anilin und Natriumdisulfitlösung entstehende Produkt in verd. Alkohol mit Kaliumcyanid 10 Minuten auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4084). — Gelbe Nadeln. F: 113—114° (K.). Leicht zersetzlich (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (H.).

α-Anilino-2-methoxy-phenylessigsäure-nitril, [2-Methoxy-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Methoxy-mandelsäurenitril (Bd. X, S. 410) und Anilin (Bd. XII, S. 59) bei 100° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2026). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-2-oxy-phenylessigsäure-nitril $C_{18}H_{13}ON_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_6Cl) \cdot CN$. *B.* Aus N-Salicylal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1218). — Blättchen. F: 148°.

α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-2-oxy-phenylessigsäure-nitril $C_{18}H_{13}ON_2Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_6Br) \cdot CN$. *B.* Aus N-Salicylal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1216). — Blättchen (aus Benzol). F: 152°.

α.α'-Imino-bis-[2-methoxy-phenylessigsäure-nitril], C.C'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-iminodiessigsäure-dinitril $C_{18}H_{17}O_2N_3 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN)]_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methoxy-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 410) mit alkoh. Ammoniak auf 60° bis 70° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2025). — Täfelchen (aus Chloroform). F: 123°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol.

2. ***Aminoderivate der 4-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 190).

α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 4-Methoxy-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 411) mit alkoh. Ammoniak auf 60—80°; man verseift das Nitril durch Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Sublimiert bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$. Hellblauer amorpher Niederschlag. — Hydrochlorid. Nadeln.

Nitril, 4-Methoxy-α-cyan-benzylamin $C_9H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$. *B.* s. bei der Säure. — Öl (T., K., *B.* 14, 1979).

α-Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-amid $C_{13}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des α-Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitrils (s. u.) (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4091). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°.

α-Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril, Diäthyl-[4-methoxy-α-cyan-benzyl]-amin $C_{13}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CN$. *B.* Man behandelt das aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67), Natriumdisulfitlösung und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) entstehende Produkt mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4090). — Nadeln (aus Ligroin). F: 44°. Kp_{11}: 166°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Verseifen α-Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-amid (s. o.).

α-Anilino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril, [4-Methoxy-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Man kocht das aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Anilin durch Verrühren mit Natriumdisulfitlösung gewonnene Produkt 40 Minuten mit Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4085). — Nadeln. F: 104—105°.

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-oxy-phenylessigsäure-nitril $C_{18}H_{13}ON_2Cl$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Cl)\cdot CN$. *B.* Aus N-[4-Oxy-benzal]-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, *Soc.* **77**, 1218). — Platten (aus Benzol). F: 151—152°.

α-{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril $C_{19}H_{15}ON_2Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Cl)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf das Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) (M., *Soc.* **77**, 1218). — Nadeln. F: 132°.

α-{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril $C_{19}H_{15}ON_2Br$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_6Br)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf das Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 1-Brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1310) (M., *Soc.* **77**, 1216). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 150—151°.

3. *Aminoderivate der α-Oxy-phenylessigsäure (Mandelsäure)* $C_8H_8O_3$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 192).

2-Acetamino-mandelsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Behandeln einer essigsauren Lösung von 2-Acetamino-phenylglyoxylsäure (S. 649) mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* **11**, 586). — Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol (Syst. No. 3183). — Bleisalz. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

4-Dimethylamino-mandelsäure $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 4-Dimethylamino-mandelsäure-amids (s. u.) mit Barytwasser (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3572). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäuremethylester (S. 674) durch Einw. wäßr. Kalilauge (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 848). — $Ba(C_{10}H_{12}O_3N)_2$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (S., L.).

Amid $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen des 4-Dimethylamino-benzaldehyd-cyanhydrins (s. u.) in konz. Schwefelsäure in der Kälte (S., L., *B.* **35**, 3572). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°. Unlöslich in Alkohol.

Nitril, 4-Dimethylamino-benzaldehyd-cyanhydrin $C_{10}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) bei 35—40° (S., L., *B.* **35**, 3571). — F: 113—114°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

4. *Aminoderivate der 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 214).

4 oder 5-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4 oder 5-Amino-3-oxy-o-toluylsäure[1] $C_8H_9O_3N$, Formel I oder II. *B.* Durch Reduktion der 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 53). — Krystalle (aus Wasser). F: 202—204° (Zers.).

I. CO_2H, $\cdot CH_3$, $\cdot OH$, NH_2 II. CO_2H, $\cdot CH_3$, $H_2N\cdot$, $\cdot OH$

Methylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung der 4 oder 5-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Methylalkohol und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 54). — Nadeln (aus Chloroform). F: 129° (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 214) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 54). — Nadeln (aus Chloroform). F: 109—110° (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

6-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Amino-3-oxy-o-toluylsäure[1] $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitro-3-oxy-2-methyl benzoesäure (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 55). — Prismen (aus Wasser). F: 221—222°. — Läßt sich durch Alkohol und Salzsäure nicht verestern.

CO_2H, $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 56). — Krystalle (aus Benzol). F: 113° (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

5. ***Aminoderivate der 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 215).

4-Amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, 4-Amino-5-oxy-o-toluylsäure-äthylester[1]) $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 217) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 58). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—94° (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot CH_3$; $HO \cdot$; NH_2

6-Amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, 6-Amino-5-oxy-o-toluylsäure-äthylester[1]) $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 217) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 59). — Prismen (aus Ligroin). F: 52° (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle. F: 110—111° (Zers.) (EI., PF.).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$; $HO \cdot$

4-Brom-6-amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-6-amino-5-oxy-o-toluylsäure[1]) $C_8H_8O_3NBr = H_2N \cdot C_6HBr(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-6-nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 217) durch Reduktion mit Zinkstaub in neutraler Lösung oder durch Schwefelalkali (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 267). — Nadeln (aus Wasser). F: 179—180°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Läßt sich diazotieren.

4-Brom-6-acetamino-5-acetoxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-6-acetamino-5-acetoxy-o-toluylsäure $C_{12}H_{12}O_5NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HBr(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-6-amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Z., F., *A.* **350**, 267). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, ziemlich schwer in Benzol und Wasser.

6. ***Aminoderivat der 2-Oxymethyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 218).

4-Amino-2-oxymethyl-benzoesäure, 4-Amino-2¹-oxy-o-toluylsäure[1]) $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen des 5-Aminophthalids $H_2N \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CO}> O$ (Syst. No. 2643) in heißer Kalilauge (HOENIG, *B.* **18**, 3452). — $Cu(C_8H_8O_3N)_2$ (bei 120°). Schwarzgrüner Niederschlag.

CO_2H; $\cdot CH_2 \cdot OH$; NH_2

7. ***Aminoderivate der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 220).

5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Amino-2-oxy-m-toluylsäure[2]), Amino-o-kresotinsäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-5-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (NIETZKI, RUPPERT, *B.* **23**, 3476) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, MACCIONI, *G.* **37** I, 76). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (N., R.), gegen 267° (P., M.). Sehr schwer löslich in Wasser und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (N., R.). — Bei der Destillation mit Ätzkalk oder Natriumcarbonat entsteht 5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 576) (N., R.).

CO_2H; $\cdot OH$; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 225) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 49). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 106° (FORTNER, *M.* **22**, 941). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung bezw. roten Niederschlag (EI., PF.). — Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

2'.4'-Dinitro-4-oxy-5-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{11}O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und dem Natriumsalz der 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in Gegenwart alkalisch wirkender Natrium-

NO_2; CO_2H; $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2 \cdot OH$; CH_3

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

[2]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

salze; man zerlegt das Natriumsalz mit Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 133940; *C.* **1902** II, 774). — Krystallinisch. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 120—160° entsteht ein schwarzer substantiver Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbbraunes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser mit rotbrauner Farbe, schwer in Alkohol.

5-[2-Nitro-benzalamino]-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-[2-Nitro-benzalamino]-2-oxy-m-toluylsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, *G.* **39** I, 124). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Verändert sich von 223° an und schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in organischen Solvenzien außer in Alkohol und Eisessig. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln.

5-[3-Nitro-benzalamino]-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-[3-Nitro-benzalamino]-2-oxy-m-toluylsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und 3-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **38** I, 16). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in organischen Solvenzien.

5-[4-Nitro-benzalamino]-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-[4-Nitro-benzalamino]-2-oxy-m-toluylsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und 4-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **39** I, 122). — Rötlichgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 260° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln außer in Alkohol und Eisessig. Fast farblos löslich in warmer verdünnter Salzsäure, mit roter Farbe in warmer verdünnter Salpetersäure. — Natriumsalz. Orangefarbige Nadeln (aus Wasser). Löslich in warmem Wasser und in siedendem Alkohol, sonst unlöslich. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol.

5-Cinnamalamino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Cinnamalamino-2-oxy-m-toluylsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **38** I, 17). — Weinrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich langsam oberhalb 175°. Ziemlich schwer löslich in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig.

5-Salicylalamino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Salicylalamino-2-oxy-m-toluylsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **38** I, 16). — Kryställchen (aus Alkohol). Verändert sich bei 223° und schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Löslich in heißer Salzsäure unter Zersetzung.

5-Vanillalamino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Vanillalamino-2-oxy-m-toluylsäure $C_{16}H_{15}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **39** I, 125). — Orangefarbenes Pulver. F: 274° (Zers.). Fast unlöslich in organischen Solvenzien.

5-Acetamino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Acetamino-2-oxy-m-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und erwärmt das dabei erhaltene O.N-Diacetylderivat mit verd. Alkalilauge (NIETZKI, RUPPERT, *B.* **23**, 3477). — Nadeln. F: 275°. — Gibt in warmem Eisessig mit rauchender Salpetersäure 3-Nitro-5-acetamino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 578).

8. ***Aminoderivate der 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 225).

4-Oxy-3-[dimethylamino-methyl]-benzoesäure-methylester, 3[1]-Dimethylamino-4-oxy-m-toluylsäure-methylester[1]) $C_{11}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 226) und Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) (BAYER & Co., D. R. P. 121051; *C.* **1901** I, 1394). — F: 85°.

(Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot CH_3$ oben, $CH_2\cdot N(CH_3)_2$ rechts, OH unten)

4-Oxy-3-[dimethylamino-methyl]-benzoesäure-äthylester, 3[1]-Dimethylamino-4-oxy-m-toluylsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure-äthylester und Dimethylamin (B. & Co., D. R. P. 121051; *C.* **1901** I, 1394). — F: 62°.

9. ***Aminoderivate der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 227).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd IX, S. 475.

eso-Amino-6-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester, eso-Amino-6-oxy-m-toluylsäure-äthylester [1]), Amino-p-kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus x-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 232) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 101°.

6-Oxy-3-[dimethylamino-methyl]-benzoesäure, 3[1]-Dimethylamino-6-oxy-m-toluylsäure [1]) $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 231) und Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) (BAYER & Co., D. R. P. 121051; *C.* **1901** I, 1394). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 210°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $HO\cdot$, $\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$]

6-Oxy-3-[p-phenetidino-methyl]-benzoesäure, 3[1]-p-Phenetidino-6-oxy-m-toluylsäure $C_{16}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (B. & Co., D. R. P. 121051; *C.* **1901** I, 1394). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in verd. Sodalösung.

10. ***Aminoderivate der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 233).

3(?)-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 3(?)-Amino-2-oxy-p-toluylsäure-äthylester [2]), Äthylester einer Amino-m-kresotinsäure $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der äther. Lösung des 3(?)-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 237) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung gelbbraun bezw. gibt braunen Niederschlag.

[Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot C_2H_5$, $\cdot OH$, $\cdot NH_2(?)$, CH_3]

5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Amino-2-oxy-p-toluylsäure [2]), Amino-m-kresotinsäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (NIETZKI, RUPPERT, *B.* **23**, 3478) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, MACCIONI, *G.* **37** I, 80). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 502) in 7 Tln. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **26**, 1851). — Blättchen. F: 265° (N., R.), 266° (P., M.). — Bei der Destillation mit Natriumcarbonat entsteht 6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 593) (N., R.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Nadeln. F: 263° (Zers.); löslich in Wasser (unter Hydrolyse) und Alkohol, unlöslich in Äther; zeigt in Sodalösung grünblaue Fluorescenz (PUXEDDU, *G.* **39** II, 32).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $H_2N\cdot$, CH_3]

Methylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 502) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1934). — Nadeln (aus Benzol). F: 92° (G.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-äthylester in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1934). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 71—72°.

2'.4'-Dinitro-4-oxy-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(5) $C_{14}H_{11}O_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und dem Natriumsalz der 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (s. o.) in Gegenwart alkalisch wirkender Salze; man zerlegt das Natriumsalz durch Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 133940; *C.* **1902** II, 774). — Rotgelbes krystallinisches Pulver. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 120—160° entsteht ein schwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Ziegelrotes krystallinisches Pulver.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot OH$]

5-[2-Nitro-benzalamino]-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-[2-Nitro-benzalamino]-2-oxy-p-toluylsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, *G.* **39** I, 127). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Zers.); färbt sich am Licht rosa (P., *G.* **39** I, 127). — Natriumsalz. Rote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (P., *G.* **39** I, 127). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Zersetzt sich bei hoher Temperatur; löslich in Alkohol (P., *G.* **39** II, 32).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

5-[4-Nitro-benzalamino]-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-[4-Nitro-benzalamino]-2-oxy-p-toluylsäure $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und 4-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **39** I, 126). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232° (Zers.). Unlöslich in organischen Mitteln außer Eisessig und Alkohol; löslich in warmen verdünnten Säuren. — Natriumsalz. Rote hygroskopische Nadeln. Löslich in siedendem Wasser.

5-Cinnamalamino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Cinnamalamino-2-oxy-p-toluylsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure mit Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **38** I, 18). — Schuppen. Zersetzt sich bei 174°.

5-Salicylalamino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Salicylalamino-2-oxy-p-toluylsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) durch Schütteln in Alkohol (P., *G.* **38** I, 18). — Braungrüne dichroitische Krystalle (aus Alkohol). F: 223° (Zers.).

11. ***Aminoderivat der 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 237).

x-Amino-3-oxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, x-Amino-3-oxy-p-toluylsäure-methylester[1]) $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Hydrochlorid. Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

12. ***Aminoderivat der 4-Oxymethyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 239).

3-Amino-4-oxymethyl-benzonitril, 3-Amino-4[1]-oxy-p-toluylsäure-nitril[1]), **2-Amino-4-cyan-benzylalkohol** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Acetats des 2-Nitro-4-cyan-benzylalkohols (Bd. X, S. 240) mit Zinn und Salzsäure (BANSE, *B.* **27**, 2167). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 102—103°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Schmeckt intensiv süß.

CN / ·NH_2 / $CH_2\cdot OH$

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 241).

β-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Amino-hydro-o-cumarsäure $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) oder Acetyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 290) mit alkoh. Hydroxylaminlösung (POSNER, *B.* **42**, 2530). Aus β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäure (Syst. No. 1939) beim Eindampfen der wäßrigen, etwas Alkohol oder Ammoniak enthaltenden Lösung (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **39** I, 195, 199; **40** I [1910], 204; *R. A. L.* [5] **18** II, 187; POSNER, HESS, *B.* **46** [1913], 3816). Aus β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäureoxim-hydrat $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$ (Syst. No. 1939) beim Kochen mit Alkohol (P., *B.* **42**, 2529). Durch Erwärmen von Cumarin (Syst. No. 2464) mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Alkohol oder Methylalkohol (F., C.; P.; P., H.). — Nadeln (aus heißem Wasser durch Alkohol). F: ca. 208° (F., C., *G.* **39** I, 199), bei raschem Erhitzen: 212—215° (F., C., *G.* **40** I [1910], 209; *R. A. L.* [5] **18** II, 187); F: 214° (P.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol (F., C., *G.* **39** I, 199; P.) und Essigester, löslich in Äther, Chloroform, siedender Essigsäure (F., C., *G.* **39** I, 199); sehr leicht löslich in verd. Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten (P.). — Läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgendes mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol in 4-Diacetylamino-hydrocumarin $C_6H_4<\begin{matrix}CH[N(CO\cdot CH_3)_2]\cdot CH_2\\ O\text{———————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2643) überführen; mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht das N-Benzoylderivat $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (s. u.) (P.).

N-Benzoylderivat $C_{16}H_{15}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-hydro-o-cumarsäure durch Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, *B.* **42**, 2531). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Sodalösung.

α-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-o-cumarsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-alanin $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das N-Benzoylderivat entsteht durch Reduktion von α-Benzimino-2-oxy-hydrozimtsäure (α-Benzamino-

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

2-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 955) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam; man zerlegt es durch Kochen mit 20%/$_0$iger Salzsäure (BLUM, *A. Pth.* **59**, 292, 293). — Krystalle (aus Wasser). F: 249—250°. Löslich in 500 Tln. Wasser bei 17°, unlöslich in Äther; löslich in Essigsäure beim Erwärmen. — Wird im menschlichen Organismus nicht vollständig verbrannt, sondern scheidet sich zum Teil in Form von 2-Oxy-phenylessigsäure im Harn wieder aus.

N-Benzoylderivat $C_{16}H_{15}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 176° (BLUM, *A. Pth.* **59**, 293).

2. ***Aminoderivate der β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

α-Amino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-m-cumarsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-alanin $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das N-Benzoylderivat entsteht durch Reduktion von α-Benzimino-3-oxy-hydrozimtsäure (α-Benzamino-3-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 955) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; man zerlegt es durch Kochen mit 20%/$_0$iger Salzsäure (BLUM, *A. Pth.* **59**, 288, 289). — Blättchen (aus Wasser). F: 280—281°. Löslich in 120 Tln. Wasser von 17°, in 22 Tln. siedendem Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol; löslich in kalter verdünnter Essigsäure. — Wird, dem Menschen eingegeben, im Harn teilweise als 3-Oxy-phenylessigsäure ausgeschieden.

N-Benzoylderivat $C_{16}H_{15}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 180° (BLUM, *A. Pth.* **59**, 288).

3. ***Aminoderivate der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

α-Amino-hydro-p-cumarsäure, Tyrosin.

α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-p-cumarsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-alanin, Tyrosin $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot\langle{}^{3\ 2}_{4\ \ \ 1}{}_{5\ 6}\rangle\cdot \overset{\beta}{C}H_2\cdot \overset{\alpha}{C}H(NH_2)\cdot CO_2H$.
Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten vom Namen „Tyrosin" abgeleiteten Namen.

Geschichtliches. Tyrosin ist zuerst von LIEBIG (*A.* **57**, 127) bei der Zersetzung des Käses durch schmelzendes Kali beobachtet und danach (τυρός = Käse) benannt worden (LIEBIG, *A.* **62**, 269). Seine Zusammensetzung wurde von DE LA RUE (*A.* **64**, 36) und HINTERBERGER (*A.* **71**, 74) ermittelt; die Konstitution stellten ERLENMEYER, LIPP (*A.* **219**, 161) fest.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, d-Tyrosin*** $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 1 g N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) und 1 g Cinchonin (Syst. No. 3513) in 150 ccm heißem Wasser und läßt den beim Erkalten sich ausscheidenden Sirup mehrere Wochen stehen, wobei das Cinchoninsalz des N-Benzoyl-d-tyrosins krystallisiert; unter Verwendung des krystallisierten Cinchoninsalzes lassen sich bequem weitere Mengen gewinnen; zu diesem Zwecke löst man 20 g N-Benzoyl-dl-tyrosin und 20,6 g Cinchonin in 3 l siedendem Wasser, impft die noch warme Lösung mit einigen Kryställchen des Cinchoninsalzes des N-Benzoyl-d-tyrosins und läßt 24 Stunden stehen; man zerlegt das ausgeschiedene und mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierte Cinchoninsalz mit Kalilauge und führt das so erhaltene N-Benzoyl-d-tyrosin durch Erhitzen mit 10%/$_0$iger Salzsäure im Druckrohr auf 100° in d-Tyrosin über (E. FISCHER, *B.* **32**, 3644, 3645). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung wie l-Tyrosin (S. 608). $[\alpha]_D^{20}$: +8,64° (in 21%/$_0$iger Salzsäure; p = 4,607) (E. F.). — Die wäßr. Lösung zeigt bei der Einw. von Tyrosinase Rotfärbung, jedoch erst viel später als l-Tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **54**, 337).

N-Benzoyl-d-tyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel (E. F., *B.* **32**, 3644). — F: 165,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —19,59° (in alkal. Lösung; p = 7,72). — Cinchoninsalz s. Syst. No. 3513.

b) ***Linksdrehende α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, l-Tyrosin*** $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

Vorkommen, Bildung und Darstellung von l-Tyrosin.

Vorkommen in Pflanzen (vgl. auch Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte, S. 607). Findet sich in den Knollen von Dahlia variabilis (LEITGEB, *C.* **1888**, 1397; SCHULZE, *L. V. St.* **48**, 45; SCH., WINTERSTEIN, *H.* **35**, 313; **45**, 80). In etiolierten Kürbiskeimlingen (SCH., BARBIERI, *B.* **11**, 711, 1234; *J. pr.* [2] **20**, 401; SCH., *J. pr.* [2] **32**, 441; SCH., WI., *H.* **35**, 308). In den Beeren von Sambucus nigra L. (SACK, TOLLENS, *B.* **37**, 4113). In Kartoffelknollen (SCH., BARBIERI, *J.* **1879**, 914; *B.* **12**, 1924; SCH., *L. V. St.* **27**, 362, 364; SCOVELL, MENKE, *Am.* **9**, 107; SCH., WI., *H.* **35**, 309). In den Knollen von Stachys Sieboldii (v. PLANTA, *L. V. St.* **35**, 475; *B.* **23**, 1699; v. P., SCH.,

L. V. St. **40**, 278). In der Selleriewurzel (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **25**, 1031). Im Endosperm etiolierter Keimpflanzen von Ricinus communis; in einem späteren Entwicklungsstadium enthalten die Keimpflanzen kein Tyrosin (SCH., *Ch. Z.* **21**, 626; *H.* **24**, 62). In den Fruchthülsen und unreifen Samen von Phaseolus vulgaris (PFENNINGER, *C.* **1909** II, 636). In etiolierten (6—7-tägigen) Keimpflanzen von Pisum sativum (SCH., *H.* **30**, 268, 273). In den Fruchthülsen von Vicia faba (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1898** II, 1180). In 6—7-tägigen Keimpflanzen von Vicia sativa (SCH., *H.* **30**, 249, 256; vgl. v. GORUP-BESANEZ, *B.* **10**, 782). In Erdnußkeimen (Arachis hypogaea) (SCH., CASTORO, *H.* **41**, 471). In den Cotyledonen 6—8-tägiger Keimpflanzen von Lupinus luteus; aus 2—3-wöchigen Keimpflanzen wurde kein Tyrosin erhalten (SCH., *Ch. Z.* **21**, 626; *H.* **24**, 107). In den Cotyledonen 6—7-tägiger Keimpflanzen von Lupinus albus (SCH., *H.* **30**, 277; WASSILIEW, *L. V. St.* **55**, 50; vgl. auch SCH., CA., *H.* **38**, 252; **48**, 387; SCH., *C.* **1903** I, 885; BERTEL, *C.* **1903** I, 178). In etiolierten (6-tägigen) Keimpflanzen von Lupinus angustifolius (SCH., *H.* **24**, 109). In Trifolium pratense (ORLOW, *C.* **1897** I, 1234). In den Wurzeln von Brassica napobrassica Mill. (SCH., *L. V. St.* **48**, 43). Im Runkelrübensaft nur in sehr geringen Mengen (SCH., *H.* **50**, 521; vgl. auch GRAFE, *Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* **37**, 60); LIPPMANN (*B.* **17**, 2837) isolierte l-Tyrosin aus den Abfall-Laugen, die bei der Entzuckerung der Melasse nach dem Elutionsverfahren erhalten werden. In Spargelsprossen (WINTERSTEIN, HUBER, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **7**, 729). In Bambusschößlingen (SHIBATA; vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl. Bd. II [Jena 1920], S. 287). In dem Adlerfarn (Pteris aquilina) (SCH., *H.* **20**, 329; *L. V. St.* **48**, 51). In Lycoperdon Bovista (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **26**, 1112).

Vorkommen in tierischen Organismen (vgl. auch Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte, S. 607). In der Cochenille (DE LA RUE, *A.* **64**, 35; v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2660). In Fleisch und Schalen von Hummern (SUZUKI, JOSHIMURA, IRIE, *H.* **62**, 27, 29). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **13**, 181, 610). Im Dünndarminhalt des Hundes bei normaler Verdauung (KÖLLIKER, MÜLLER; vgl. KUTSCHER, SEEMANN, *H.* **34**, 529; KÜHNE, *J.* **1867**, 795; KU., SEE., *H.* **34**, 533). In der Leber bei gestörter Funktion (nicht in gesunder Leber) (FRERICHS, STAEDELER, *J.* **1854**, 675; **1856**, 702), bei Leberatrophie auch im Blut (NEUBERG, RICHTER, *C.* **1904** I, 1282) und im Harn (FR., ST., *J.* **1856**, 703; SCHULTZEN, RIESS, *J.* **1869**, 810). Im Harn bei Cystinurie (MOREIGNE, *C.* **1899** I, 538; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **45**, 468), bei Diabetes (ABD., *H.* **44**, 40, 51). Im Pferdeharn bei Peritonealsarkom (CHRISTIANI, *Biochem. Zentralbl.* **2**, 440). In den melanotischen Geschwülsten des Pferdes (GESSARD, *C. r.* **136**, 1088). Bei akuter Phosphorvergiftung in der Leber (WYSS; vgl. BLENDERMANN, *H.* **6**, 236) und im Harn (BL., *H.* **6**, 241) des Menschen, in der Leber von Hunden (SOTNISCHEWSKY, *H.* **3**, 393; BL., *H.* **6**, 246; JACOBY, *H.* **30**, 175; vgl. dagegen SCHOTTEN, *H.* **7**, 34) und im Hundeharn (ABD., BARKER, *H.* **42**, 525; vgl. dagegen BL., *H.* **6**, 247; SCHO., *H.* **7**, 34). Über Vorkommen des l-Tyrosins vgl. ferner BLENDERMANN, *H.* **6**, 235; ABD., Biochemisches Handlexikon, Bd. IV, [Berlin 1911], S. 682.

Bildung durch chemische Zersetzung pflanzlicher Produkte. l-Tyrosin entsteht bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Eiweißstoffe durch Säuren. Es wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (O., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Legumin (Syst. No. 4812) aus Erbsen (O., CL., *C.* **1907** II, 615; *Fr.* **48**, 698), Legumin aus Wickensamen (O., H., *C.* **1908** II, 1368), Vignin aus der Kuherbse (Vigna sinensis) (Syst. No. 4812) (O., H., *C.* **1908** II, 1188), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628), Phaseolin aus Gartenbohnen (Phaseolus vulgaris) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* **47**, 355; O., CL., *C.* **1908** I, 1188; *Fr.* **48**, 108), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **103**, 234; SCHULZE, *H.* **9**, 66, 98; ABD., HERRICK, *H.* **45**, 480), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (O., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Amandin aus Prunus Amygdalus var. dulcis (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* **1908** I, 1188), Excelsin aus Paranüssen (O., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) (Syst. No. 4812) aus Kürbissamen (ABD., BERGHAUSEN, *H.* **49**, 16; O., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49** [1910], 152; vgl. SCH., BARBIERI, *B.* **16**, 1711; *H.* **9**, 70), aus Hanfsamen (ABD., *H.* **37**, 504), von Edestin aus Baumwollsamen (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 273), aus Sonnenblumensamen (ABD., REINBOLD, *H.* **44**, 290), Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (KUTSCHER, *H.* **38**, 114; ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 514; O., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 282; O., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl") (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* **1908** I, 1189), Hordein aus Gerstenmehl (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596; KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 118), Zein aus Maismehl (Syst. No. 4813) (KU., *H.* **38**, 114; O., CL., *C.* **1908** I, 1188).

Bildung durch chemische Zersetzung tierischer Produkte. l-Tyrosin entsteht bei der Säurehydrolyse vieler tierischer Eiweißstoffe, so bei der Hydrolyse von Eieralbumin (Syst. No.

4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 30; LEVENE, BEATTY, *C.* **1907** II, 614; SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* **30**, 139; OSBORNE, JONES, LEAVENWORTH, *C.* **1909** II, 39; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26; ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* **1859**, 597), Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* **37**, 498), Serumalbumin aus Gänseblut (Syst. No. 4826) (ABD., SLAVU, *H.* **59**, 248), Lactalbumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 414), BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **46**, 135), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 371, 374; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26; ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* **1859**, 596), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 408), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (LAMPEL, SKRAUP, *M.* **30**, 373), Serumglobulin aus Gänseblut (Syst. No. 4828) (ABD., SL., *H.* **59**, 248), Thyreoglobulin aus der Schilddrüse von Ochsen (Syst. No. 4828) (NÜRENBERG, *Bio. Z.* **16**, 97, 110), Protoalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (PICK, *H.* **28**, 263; LEVENE, *C.* **1906** I, 766), Heteroalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LE., *C.* **1906** I, 766; vgl. PICK, *H.* **28**, 261), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus Ovalbumin (Syst. No. 4830) (SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* **30**, 139, 141), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4830) (LAMPEL, SK., *M.* **30**, 365), Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* **13**, 473), Pepton aus Ovalbumin (Syst. No. 4831) (SKR., HU., *M.* **30**, 142), Pepton aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4831) (LA., SKR., *M.* **30**, 374), Pepsinfibrinpepton (Syst. No. 4831) (MÜHLE, *C.* **1901** I, 1205), Thymushiston (Syst. No. 4832) (KUTSCHER, *H.* **38**, 114; ABD., RONA, *H.* **41**, 282), Cyclopterin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, KU., *H.* **31**, 187), β-Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DAKIN, *H.* **40**, 570), Conchiolin aus den Schalen der Miesmuschel (Syst. No. 4837) (WETZEL, *C.* **1899** II, 59; *H.* **29**, 397), Elastin (Syst. No. 4837) (HORBACZEWSKI, *M.* **6**, 644; SCHWARZ, *H.* **18**, 498; vgl. ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* **1859**, 596), Gorgonin (Cornein) (Syst. No. 4837) (DRECHSEL, *Z. B.* **33**, 95; HENZE, *H.* **38**, 68), Ichthylepidin aus den Schuppen von Cyprinus Carpio (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 369), Keratinen verschiedenen Ursprungs (aus Horn, Federn, Haaren usw.) (Syst. No. 4837) (HINTERBERGER, *A.* **71**, 74; PIRIA, *A.* **82**, 251; LEYER, KÖLLER, *A.* **83**, 335, 336; ERL., SCHÖ., *J.* **1859**, 597; BEYER, *Z.* **1867**, 436; HORBACZEWSKI, *J.* **1879**, 878; ABD., WELLS, *H.* **46**, 39; ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 46; ABD., VOIT., *H.* **52**, 350, 351; vgl. auch GALIMARD, *C.* **1905** II, 58), Neurokeratin (Syst. No. 4837) (ARGIRIS, *H.* **54**, 94), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* **52**, 467), der Substanz aus den Eihäuten von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGL, *H.* **56**, 9), von Fibroin aus verschiedenen Seidenarten (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 181, 192; ABD., RILLIET, *A.* **58**, 340; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 237; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 258; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 260; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 130; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132; SUZUKI, YOSHIMURA, INOUYE, *C.* **1909**, II, 632; vgl. WALTENBERGER, *J.* **1853**, 616; STÄDELER, *A.* **111**, 15; CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 87; WEYL, *B.* **21**, 1530), der Spinnenseide (von Nephila madagascariensis) (E. FI., *H.* **53**, 137), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 92; E., FI., SKITA, *H.* **35**, 224; ABD., WORMS, *H.* **62**, 143), Byssus aus Pinna nobilis (Syst. No. 4837) (ABD., *H.* **55**, 237), krystallisiertem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (ABD., *H.* **37**, 493), Hämocyanin (Syst. No. 4841) (HENZE, *H.* **43**, 297), Nucleoproteid (Syst. No. 4842) aus der Leber (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 538), Nucleoproteid aus der Milz (LE., MANDEL, *Bio. Z.* **5**, 35), Nucleoproteid aus der Milchdrüse (MAN., *Bio. Z.* **23**, 247). Casein (Syst. No. 4845) aus Kuhmilch (ABD., *H.* **44**, 23; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **169**, 160; COHN, *H.* **22**, 165), Casein aus Ziegenmilch, Casein aus Frauenmilch (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 460, 464), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (ABD., HUNTER, *H.* **48**, 505; HUGOUNENQ, *C. r.* **142**, 174; *A. ch.* [8] **8**, 122; LEVENE, ALSBERG, *C.* **1906** II, 1343; OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1766), der amyloiden Substanz aus pathologischer Leber (Syst. No. 4847) (MODRZEJEWSKI, *J. Th.* **1873**, 31; NEUBERG, *C.* **1904** II, 1576), von Paramucin (Syst. No. 4847) (PREGL, *H.* **58**, 232), Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, *H.* **42**, 460; **43**, 80), Clupeovin aus Heringsrogen (Syst. No. 4848) (HUG., *C. r.* **138**, 1063; **143**, 693), Ranovin (Syst. No. 4848) (GALIMARD, *C. r.* **138**, 1355). — l-Tyrosin wurde ferner erhalten bei der sauren Hydrolyse der Muskeln der Jakobsmuschel (Pectens irradians) (OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1771), des Heilbutts (Hippoglossus vulgaris) (OS., HEYL, *C.* **1909** I, 92), von Hühnerfleisch (OS., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), von Seidenspinnerraupen (ABD., DEAN, *H.* **59**, 173) und Seidenspinnerschmetterlingen (ABD., WEICHARDT, *H.* **59**, 175), der koagulierbaren Eiweißstoffe des Colostrums (WINTERSTEIN, STRICKLER, *H.* **47**, 67). — Tabellarische Übersicht über die Ausbeuten an Tyrosin bei der Säurehydrolyse verschiedener Eiweißstoffe s. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 683f.

Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte (vgl. auch Vorkommen in pflanzlichen und tierischen Organismen, S. 605 u. S. 606). Bei der Selbstverdauung der Keimpflanzen von Lupinus luteus (BUTKEWITSCH, *H.* **32**, 41) und Lupinus albus (SCHULZE, CASTORO, *H.* **38**, 240; **43**, 175). Bei der Spaltung von Conglutin (Syst. No. 4812) durch enzymhaltigen Extrakt aus Lupinenkeimlingen (BU., *H.* **32**, 34). Durch enzymatische Zersetzung der Sonnenblumensamen bei mehrtägigem Digerieren mit essig-

säurehaltigem Wasser bei 30—35° (SCURTI, PARROZZANI, *G.* **38** I, 225). Bei der Verdauung von Edestin (verschiedener Herkunft) (Syst. No. 4812) mit Pankreassaft (ABDERHALDEN, REINBOLD, *H.* **44**, 291; ABD., REI., *H.* **46**, 161; BROWN, MILLER, *Soc.* **89**, 152). Bei der Selbstvergärung der Hefe (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **21**, 205; SALKOWSKI, *H.* **13**, 527; KUTSCHER, *H.* **32**, 63), des Hefepreßsaftes (GERET, HAHN, *B.* **31**, 202, 2335). Bei der tryptischen Verdauung von Casein (Syst. No. 4845) (RÖHMANN, *B.* **30**, 1979; BIFFI, *C.* **1898** I, 1179; E. FISCHER, ABD., *H.* **39**, 82; ABD., GIGON, *H.* **53**, 120; ABD., VÖGTLIN, *H.* **53**, 316), Ovalbumin (Syst. No. 4825) (KÜHNE, *J.* **1867**, 794; BROWN, MILLER, *Soc.* **89**, 152), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (KÜ., *J.* **1867**, 794), Thyreoglobulin (Syst. No. 4828) (OSWALD, *H.* **27**, 43), Chondromucoid (Syst. No. 4835) (POSNER, GIESS, *C.* **1904** II, 999), Protalbumose (Syst. No. 4830) (KÜHNE, CHITTENDEN, *Z. B.* **20**, 46; PICK, *H.* **28**, 277), Heteroalbumose (KÜ., CHI., *Z. B.* **20**, 46; vgl. PICK, *H.* **28**, 273, 274), α-Pepsinfibrinpepton (Syst. No. 4831) (BORKEL, *H.* **38**, 304, 309). Über die Mengen von Tyrosin, welche bei der Verdauung verschiedener Eiweißstoffe durch Trypsin entstehen: REACH, *C.* **1899** II, 1030. Bei der peptischen Verdauung von Eiweiß aus Blutserum (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 515; vgl. dagegen PFAUNDLER, *H.* **30**, 91, 96, 99), von Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, ABD., *H.* **40**, 217), von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (LA., *B. Ph. P.* **2**, 234; vgl. SALASKIN, KOWALEVSKY, *H.* **38**, 571), von Hämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (SA., KO., *H.* **38**, 573). Bei der Verdauung von Blutfibrin (Syst. No. 4828) mit Papayotin (MERCK) (EMMERLING, *B.* **35**, 697; KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **46**, 386; vgl. auch HARLAY, *C.* **1900** I, 676). Aus Blutfibrin durch Einw. von Streptococcus longus (EMMERLING, *B.* **30**, 1864), von Bacillus fluorescens liquefaciens (EM., REISER, *B.* **35**, 701). Durch Fäulnis von Eieralbumin, Serumalbumin (Syst. No. 4826), Blutfibrin, Casein (BOPP, *A.* **69**, 33). Infolge bakterieller Zersetzung der ursprünglichen Käsemasse findet sich l-Tyrosin im Emmenthaler und anderen Käsearten (BENEKE, SCHULZE, *C.* **1888**, 260; WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* **36**, 38; WI., *H.* **41**, 498). Wurde auch aus infiziertem Brunnenwasser infolge bakterieller Zersetzung der darin enthaltenen Eiweißstoffe erhalten (CAUSSE, *C. r.* **130**, 1197; *Bl.* [3] **23**, 493). Entsteht ferner bei der Autolyse der Lunge (JACOBY, *H.* **33**, 127), der Leber (SALKOWSKI, *C.* **1890** II, 525; JACOBY, *H.* **30**, 162; LEVENE, *H.* **41**, 401), des Pankreas (KU., LO., *H.* **39**, 313; **44**, 385), der Schleimhaut des Dünndarms (KU., SEEMANN, *H.* **35**, 436).

Bildung von l-Tyrosin durch Zerlegung von dl-Tyrosin. Man behandelt N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) in siedendem Wasser mit Brucin; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Brucinsalz des N-Benzoyl-l-tyrosins (Syst. No. 4792) ab; man zerlegt das Salz mit Kalilauge und führt das so erhaltene N-Benzoyl-l-tyrosin durch Erhitzen mit $10^0/_0$iger Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° in l-Tyrosin über (E. FISCHER, *B.* **32**, 3641, 3642).

Darstellung. Zur Darstellung von l-Tyrosin kocht man 100 g Seidenabfälle mit 300 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,19) 6 Stdn. am Rückflußkühler, entfernt die Hauptmenge der Salzsäure durch Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in Wasser und bringt die filtrierte Lösung auf ein bestimmtes Volumen; man bestimmt in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit den Salzsäuregehalt titrimetrisch, fügt die auf die gesamte Lösung berechnete Menge Natronlauge unter Rühren und Eiskühlung hinzu, saugt nach 1-stdg. Stehen im Eiswasser den ausgeschiedenen Niederschlag ab, löst ihn in heißem Wasser und kocht die Lösung mit ca. 10 g Tierkohle; aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen reines Tyrosin ab (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 91; vgl. ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* **48**, 528). — Zur Darstellung größerer Mengen l-Tyrosin empfehlen ALOY, RABAUT (*Bl.* [4] **3**, 391) als Ausgangsmaterial die Rückstände der Peptonfabrikation; man zieht dieselben erschöpfend mit ammoniakhaltigem Wasser aus, dampft die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne und krystallisiert wiederholt aus ammoniakhaltigem Alkohol um; man entfernt die letzten Spuren von Leucin durch Behandlung mit einem Gemisch gleicher Volumteile Alkohol und Eisessig (vgl. HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **37**, 26).

Zur Isolierung von l-Tyrosin aus Pflanzen vgl. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 515.

Zur Isolierung von l-Tyrosin aus Eiweiß-Spaltungsgemischen vgl. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 470, 485.

Physikalische Eigenschaften von l-Tyrosin.

Nadeln (aus Wasser). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen zwischen 290° und 295°, bei schnellem Erhitzen zwischen 314° und 318° (korr.) (E. FISCHER, *B.* **32**, 3641). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 242, 258. 1 Tl. löst sich in 2491 Tln. Wasser von 17° (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 173). 1 Tl. löst sich in 13500 Tln. kaltem $90^0/_0$igem Alkohol (STÄDELER, *A.* **116**, 64). 100 Tle. $95^0/_0$iger Alkohol lösen bei 17° 0,01 Tle. (STUTZER, *Fr.* **31**, 503).

Unlöslich in Äther (STÄ., *A.* **116**, 64). 100 Tle. Eisessig lösen bei 16° 0,14 Tle., bei Siedehitze 0,19 Tle. (HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **37**, 24). Linksdrehend; $[\alpha]_D^{16,3}$: —7,98° (in 21%iger Salzsäure; c = 4,51); $[\alpha]_D^{20,5}$: —9,01° (in 11,6%iger Kalilauge; c = 5,8) (MAUTHNER, *M.* **3**, 345); $[\alpha]_D^{20}$: —8,07° (in 21%iger Salzsäure; c = 3,9203) (LANDOLT, *B.* **17**, 2838); $[\alpha]_D$: —8,48 (in 21%iger Salzsäure; 1 g Substanz in 20 ccm Lösung) (SCHULZE, *H.* **9**, 68); $[\alpha]_D^{20}$: —8,64° (in 21%iger Salzsäure; p = 3,94), —13,2° (in 4%iger Salzsäure; p = 4,68) (E. F., *B.* **32**, 3643, 3644). Drehungsvermögen von Präparaten verschiedener Herkunft: SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **35**, 308; **45**, 79. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BLYTH, *Soc.* **75**, 1165. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1071,2 Calorien, bei konstantem Volumen: 1070,8 Calorien (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] **4**, 227; *A. ch.* [6] **22**, 14). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: 4×10^{-9} (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Natriumsalzes), Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $2,6 \times 10^{-12}$ (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (KANITZ, *C.* **1907** II, 697). Löst sich in Säuren und in Alkalien (STRECKER, *A.* **73**, 74; STÄDELER, *A.* **116**, 67), auch in Ammoniak (STÄ., *A.* **116**, 67; BAUMANN, *H.* **4**, 321). Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Tyrosin vermag $^1/_2$ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 40). Verhalten von Tyrosin bei der Titration mit Alkali in Gegenwart von Formaldehyd mit Phenolphthalein als Indicator: H. SCHIFF, *A.* **319**, 65; SÖRENSEN, *Bio. Z.* **7**, 59, 83, 84.

Chemisches Verhalten von l-Tyrosin.

Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen auf 270° in Kohlendioxyd und β-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (Bd. XIII, S. 625) (SCHMITT, NASSE, *A.* **133**, 214). Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 276. Zersetzung durch Ozon: HARRIES, LANGHELD, *H.* **51**, 379. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz geringer Mengen von Eisentannat als Katalysator oxydiert (DE STOECKLIN, *C. r.* **147**, 1491). Angaben über die Einw. von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure auf Tyrosin: FRÖHDE, *J. pr.* [1] **79**, 485; *J.* **1860**, 579; THUDICHUM, WANKLYN, *Soc.* **22**, 277; *Z.* **1869**, 669. Beim Erwärmen der Lösung, welche aus Tyrosin in 1 Mol.-Gew. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte entsteht, erhält man 4-Oxy-phenylacetaldehyd (Bd. VIII, S. 95) (LANGHELD, *B.* **42**, 2371; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Tyrosin läßt sich in salzsaurer Lösung durch chlorsaures Kalium zu farbigen melaninartigen Produkten (DUCCESCHI, *R. A. L.* [5] **10** I, 180) und weiter zu Chloranil (Bd. VII, S. 636) (STÄDELER, *A.* **116**, 99) oxydieren. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit wird Tyrosin von Chlor nicht verändert; bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Wasser entsteht ein gelbes, perchloridartiges Produkt, das sich rasch schwärzt (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **3**, 393; vgl. auch WICKE, *A.* **101**, 318; STÄ., *A.* **116**, 99). Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Tyrosin wird bromwasserstoffsaures 3.5-Dibromtyrosin (S. 619) gebildet (GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 282; vgl. BLUM, VAUBEL, *J. pr.* [2] **57**, 389). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung von Tyrosin in Bromwasserstoffsäure Bromwasser bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages fügt (AL., RA.). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf die Lösung von Tyrosin in Bromwasserstoffsäure entsteht ein sehr unbeständiges perbromidartiges Produkt (AL., RA.). Über Bildung amorpher schwarzer Produkte bei der Einw. von Bromwasser auf Tyrosin vgl. DUCCESCHI, *R. A. L.* [5] **10** I, 183. Tyrosin gibt, in der etwas mehr als 2 Mol.-Gew. KOH entsprechenden Menge n-Kalilauge gelöst, mit 4 At.-Gew. Jod bei 0° 3.5-Dijod-tyrosin (S. 619) (OSWALD, *H.* **59**, 321; vgl. HENZE, *H.* **51**, 66). Verhalten des Tyrosins gegen salpetrige Säure: WICKE, *A.* **101**, 317; THUDICHUM, WANKLYN, *Soc.* **22**, 291; *Z.* **1869**, 669; DUCCESCHI, *R. A. L.* [5] **10** I, 182. Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf Tyrosin entsteht (wahrscheinlich neben geringen Mengen des Nitrats des 2-Nitro-tyrosins, vgl. JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37** [1915], 1870, 1880) das Nitrat des 3-Nitro-tyrosins (S. 620) (STRECKER, *A.* **73**, 74; STÄDELER, *A.* **116**, 77; vgl. Jo., Ko., *Am. Soc.* **37**, 1872). Beim Kochen von Tyrosin mit Salpetersäure erfolgt völlige Umwandlung in Oxalsäure (STR., *A.* **73**, 74; THU., WAN., *Soc.* **22**, 286, 289; Jo., Ko., *Am. Soc.* **37** [1915], 2164, 2165, 2166; vgl. STÄ., *A.* **116**, 82). Beim Erwärmen von Tyrosin mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird Tyrosin-sulfonsäure-(3?) (Syst. No. 1928) gebildet (STÄDELER, *A.* **116**, 91). Tyrosin wird beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 240° nicht verändert (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **15**, 1986 Anm.). Beim Erhitzen von Tyrosin mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 140—150° erfolgt Abspaltung von NH_3 (HÜFNER, *Z.* **1868**, 391). Beim Schmelzen von Tyrosin mit Ätzkali erfolgt glatter Zerfall in 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149), Essigsäure und Ammoniak (BARTH, *A.* **136**, 111; vgl. auch BAUMANN, *H.* **4**, 320).

Beim abwechselndem Behandeln einer Lösung von Tyrosin in methylalkoholischem Kali mit Methyljodid und mit Kali entstehen O.N.N-Trimethyl-tyrosin-jodmethylat $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CO_2H$ (S. 613), Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298) und Trimethylamin (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **11**, 549). Tyrosin wird von methylalkoholischem

Chlorwasserstoff in Tyrosin-methylester (S. 612) (E. FISCHER, SCHRAUTH, *A.* **354**, 34), von äthylalkoholischem Chlorwasserstoff in Tyrosin-äthylester (S. 612) übergeführt (LILIENFELD, *J.* **1894**, 2313; E. FISCHER, *B.* **34**, 451). Beim Kochen von Tyrosin mit Ameisensäure entsteht N-Formyl-tyrosin (S. 613) (E. FISCHER, *B.* **40**, 3716). Beim Behandeln von Tyrosin mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (SCHULTZE, *H.* **29**, 479) oder von Natriumdicarbonat (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454 Anm.) entsteht O.N-Dibenzoyl-tyrosin (S. 615). Schüttelt man eine Lösung von Tyrosin in überschüssigem Ammoniak mit überschüssigem Benzoylchlorid unter allmählichem Zusatz von Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchlorids, so erhält man [O.N-Dibenzoyl-tyrosin]-amid (S. 615) (ORTON, *Soc.* **79**, 1355). Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Tyrosin in 1 Mol.-Gew. Natronlauge entsteht N.N'-Carbonyl-di-tyrosin (S. 615) (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **142**, 49). Beim Kochen der wäßr. Suspension von Tyrosin mit Harnstoff entsteht N-Carbaminyl-tyrosin (S. 615) (LIPPICH, *B.* **41**, 2981); dieses wird auch beim Kochen von Tyrosin mit einer wäßrigen Guanidincarbonatlösung erhalten (LIPPICH, *B.* **41**, 2983). Tyrosin liefert mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge N-Benzolsulfonyl-tyrosin (S. 618) (HEDIN, *B.* **23**, 3198). Bei der Einw. einer äther. Lösung von überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid auf die alkal. Lösung von Tyrosin erhält man O.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-tyrosin (S. 618) (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2605). Tyrosin vereinigt sich mit diazotierter Sulfanilsäure in sodaalkalischer Lösung zu einem in alkal. Lösung roten, in saurer gelben Azofarbstoff (PAULY, BINZ, *C.* **1904** II, 1583; PAULY, *H.* **42**, 517).

Biochemisches Verhalten des l-Tyrosins.

Zum Auftreten und Wiederverschwinden des Tyrosins im Stoffwechsel von Keimpflanzen vgl.: SCHULZE, *H.* **24**, 55; **30**, 241; *L. V. St.* **56**, 102; SCHU., CASTORO, *H.* **38**, 253; **48**, 396; BERTEL, *C.* **1903** I, 178; vgl. auch CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], S. 123. Über die Bildung melaninartiger Produkte aus Tyrosin bei der Einw. von Tyrosinase pflanzlicher und tierischer Herkunft vgl. BERTRAND, *C. r.* **122**, 1217; *Bl.* [3] **15**, 793; v. FÜRTH, SCHNEIDER, *B. Ph. P.* **1**, 230; v. FÜRTH, JERUSALEM, *B. Ph. P.* **10**, 131; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **54**, 331; vgl. auch OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 1804ff. Bei der Vergärung des Tyrosins durch Hefe in Gegenwart von Zucker wird β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906) gebildet (EHRLICH, *B.* **40**, 1047). Über Assimilation von Tyrosin durch Pilze und Phanerogamen vgl.: SCHULZE, *L. V. St.* **56**, 97; EMMERLING, *B.* **35**, 2289; LUTZ, *C. r.* **140**, 380. Bei der Fäulnis von Tyrosin durch Kloakenschlamm bei gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (Bd. VI, S. 389) (WEYL, *H.* **3**, 322; vgl. BAUMANN, *H.* **4**, 318). Bei der Fäulnis in Gegenwart von etwas Pankreas wird Hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 244) gebildet (BAUMANN, *B.* **12**, 1452; *H.* **4**, 318). Diese Säure wurde auch bei der Einw. von Bacillus putrificus auf Tyrosin erhalten (BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 407). Zur Fäulnis von Tyrosin durch faulende Fleischflüssigkeit vgl.: E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *H.* **7**, 451; E. SA., *H.* **9**, 508; BAUMANN, *H.* **7**, 555. Bei der Fäulnis in alkal. Lösung in Gegenwart von mit Fäces infizierter Fleischbrühe wird β-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (Bd. XIII, S. 625) gebildet (BARGER, WALPOLE, *C.* **1909** I, 1591). — l-Tyrosin wird im tierischen Organismus weitgehend umgewandelt (BRIEGER, *H.* **2**, 258; BLENDERMANN, *H.* **6**, 247; SCHOTTEN, *H.* **7**, 24; JAFFÉ, *H.* **7**, 309; REISS, *B. Ph. P.* **8**, 334). Bei Eingabe von Tyrosin wird die Ausscheidung von Phenolen (bezw. deren Schwefelsäureestern) im Harn von Menschen gesteigert (BRIEGER, *H.* **2**, 258; BL., *H.* **6**, 240). Bei der Verfütterung von l-Tyrosin an Kaninchen werden die Mengen von Phenolen, Hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 244) und von 4-Oxy-phenylessigsäure (Bd. X, S. 190), die durch den Harn ausgeschieden werden, gesteigert (BL., *H.* **6**, 251, 259). Nach dem Verfüttern von großen Mengen l-Tyrosin an Kaninchen isolierte BLENDERMANN (*H.* **6**, 256; KOTAKE, *H.* **65** [1910], 397; *Journ. Biol. Chem.* **35** [1918], 322) aus dem Harn die linksdrehende β-[4-Oxyphenyl]-milchsäure (Bd. X, S. 426). Nach Verfütterung großer Mengen l-Tyrosin an Kaninchen kann, wenn der Harn eingedampft und dann mit Salzsäure gekocht wird, 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix} \diagup NH\cdot CO \\ \diagdown CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3636) auftreten (BL., *H.* **6**, 256; LIPPICH, *B.* **41**, 2974; DAKIN, *Journ. Biol. Chem.* **8**, 27, 29; *C.* **1910** II, 990). Tyrosin bewirkt nach intravenöser Injektion bei Kaninchen keine sicher erkennbare Mehrausscheidung von Harnstoff im Harn (STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 25). Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 266; EMBDEN, *H.* **18**, 314; MITTELBACH, *C.* **1901** II, 1213; vgl. dazu NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 90; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 304; BLUM, *A. Pth.* **59**, 277; NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). Bewirkt eine erhöhte Ausscheidung von l-β-Oxy-buttersäure beim Diabetiker (BAER, BLUM, *A. Pth.* **56**, 97). Bewirkt in künstlich durchbluteter Leber eine beträchtliche Steigerung der Aceton-Bildung (EMBDEN, SALOMON, SCHMIDT, *B. Ph. P.* **8**, 148; EM., ENGEL, *B. Ph. P.* **11**, 325).

Nachweis und Bestimmung von Tyrosin.

Erkennung von l-Tyrosin durch Überführen in sein charakteristisches Kupfersalz: HOFMEISTER, *A.* **189**, 24; durch Überführen in eine granatfarbene Quecksilbercalciumverbindung $CaHg(C_9H_9O_3N)_2$ oder in Tyrosinbarium: CAUSSE, *C. r.* **130**, 1197; *Bl.* [3] **23**, **493**. Zum Nachweis von Tyrosin eignen sich seine Farbreaktionen: Mercurinitrat erzeugt in Gegenwart von salpetriger Säure in wäßr. Tyrosinlösungen beim Kochen eine rote Färbung bezw. einen dunkelroten Niederschlag (L. MEYER, *A.* **132**, 156; vgl. R. HOFFMANN, *A.* **87**, 124; STÄDELER, *A.* **116**, 65; v. VINTSCHGAU, *J.* **1869**, 984; THUDICHUM, WANKLYN, *Soc.* **22**, 283; *Z.* **1869**, 669; PLUGGE, *Fr.* **11**, 174; *Ar.* **228**, 13; BLUM, VAUBEL, *J. pr.* [2] **57**, 388; NASSE, *C.* **1901** I, 538). Beim Eintröpfeln einer $1^0/_0$igen Natriumnitritlösung in eine siedende, mit $1^0/_0$iger Essigsäure versetzte wäßr. Tyrosinlösung entsteht eine violettstichig rote Färbung (WURSTER, *C.* **1887**, 1242). Übergießt man Tyrosin mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, erwärmt auf freiem Feuer bis zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert mit $BaCO_3$, kocht auf, filtriert und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung, so entsteht eine violette Färbung (STÄDELER, *A.* **116**, 66; vgl. PIRIA, *A.* **82**, 252). Durch Versetzen einer wäßr. Suspension oder einer salzsauren Lösung von Tyrosin mit überschüssigem Chlorwasser und darauf mit Ammoniak wird eine schöne rote Färbung erhalten, die noch bei einer Konzentration von 0,5:1000 deutlich wahrnehmbar ist; bei größerer Verdünnung schüttelt man nach dem Zusatz des Chlorwassers die Flüssigkeit mit Äther; einige Tropfen Ammoniak rufen alsdann an der Trennungszone der beiden Flüssigkeiten die rote Farbe hervor (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **3**, 393). Beim Kochen von Tyrosin mit einer Mischung von 1 Vol. $40^0/_0$iger Formaldehydlösung, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. konz. Schwefelsäure erfolgt Grünfärbung (MÖRNER, *H.* **37**, 87; vgl. auch DENIGÈS, *C. r.* **130**, 585; *Bl.* [4] **3**, 790; POUGNET, *Bull. des Sciences Pharmacologiques* **16**, 144; *C.* **1909** I, 1508). Gibt man etwas Tyrosin zu 2—3 ccm einer Lösung von 1 ccm käuflicher Formaldehydlösung in 50 ccm konz. Schwefelsäure, so erhält man eine hellbraune Lösung, die schließlich einen rötlichen Ton annimmt; erwärmt man dann mit dem doppelten Volum Eisessig, so geht die Farbe der Lösung in Grün über (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 585). Setzt man zu 2 ccm konz. Schwefelsäure 3—5 Tropfen einer Lösung von 3 ccm Acetaldehyd in 10 ccm 90-volumproz. Alkohol und dann 1 oder 2 Tropfen einer Tyrosinlösung, so entsteht eine johannisbeerrote Färbung, welche noch mit $^1/_{100}$ mg Tyrosin sichtbar ist (DENIGÈS, *C. r.* **130**, 584; *Bl.* [4] **3**, 792). Eine siedende wäßr. Lösung von Tyrosin nimmt auf Zusatz von etwas Chinon eine rubinrote Färbung an, die beim Hinzufügen von Soda in Violett übergeht (WURSTER, *C.* **1887**, 1242; **1889 I**, 392). Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure s. S. 610. Bei der Einw. von Tyrosinase auf Lösung von Tyrosin entsteht eine rote, dann schwarze Färbung und schließlich ein schwarzer Niederschlag (BERTRAND, *C. r.* **122**, 1217; *Bl.* [3] **15**, 796; vgl. auch HARLAY, *C.* **1899** I, 850; CHODAT, STAUB, *C.* **1907** II, 77, 1429; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **54**, 335; s. auch S. 610).

Über Isolierung von Tyrosin s. S. 608. Zur Trennung des Tyrosins von Leucin eignet sich ein Gemisch von gleichen Volumteilen Eisessig und Alkohol, worin bei Siedehitze Leucin leicht löslich, Tyrosin praktisch unlöslich ist (HABERMANN, EHRENFELD, *H.* **37**, 26).

Zur Bestimmung des Tyrosins — auch in Gegenwart von Proteinen und ihren ersten Spaltprodukten — kann man seine Lösung in kaliumbromidhaltiger Salzsäure mit $^n/_5$-Natriumbromatlösung titrieren; das freiwerdende Brom wird von Tyrosin gebunden; den Endpunkt der Reaktion bestimmt man mit Kaliumjodid und Stärke als Indicator (BROWN, MILLAR, *Soc.* **89**, 146). Über das Verhalten von Tyrosin bei der Titration mit Alkali in Gegenwart von Formaldehyd mit Phenolphthalein als Indicator s. S. 609.

Salze des l-Tyrosins.

$Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$. Dunkelblaue Nadeln. 1 Tl. löst sich in 1230 Tln. kaltem und in 240 Tln. kochendem Wasser (HOFMEISTER, *A.* **189**, 24), bei 21° in 1306 Tln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 177), in 2495 Tln. kaltem Wasser (v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2660). Unlöslich in Alkohol und Äther (H.). Scheidet beim Kochen mit Wasser Kupferoxyd ab (H.). — $AgC_9H_{10}O_3N$. Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure (E., L., *A.* **219**, 177). — $AgC_9H_{10}O_3N + ^1/_2 H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure (STÄDELER, *A.* **116**, 71). — $Ag_2C_9H_9O_3N + H_2O$. Amorpher Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure (ST., *A.* **116**, 72). — $BaC_9H_9O_3N + 2 H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heißem; die wäßr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (ST., *A.* **116**, 68). — $C_9H_{11}O_3N + 2 HgO + H_2O$. Krystallinisches Pulver (v. VINTSCHGAU, *J.* **1869**, 985). — $C_9H_{11}O_3N + 2 HgO + 2 H_2O$. Nadeln (v. V.). — $C_9H_{11}O_3N + 3HgO + H_2O$. Amorphes Pulver (v. V.).

$C_9H_{11}O_3N + HCl$. *B.* Durch Lösen von Tyrosin in konz. Salzsäure (WICKE, *A.* **101**, 315; STÄDELER, *A.* **116**, 74). Schuppen oder Prismen. Monoklin sphenoidisch (v. ZEPHAROVICH,

Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. Wien **59** II, 793; HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 390; *J.* **1883**, 1177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 590). Wird durch Wasser und in kurzer Zeit auch durch Alkohol zersetzt (W.; ST.). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + 2H_2O$. *B.* Durch Verdunsten der Lösung von Tyrosin in verd. Salzsäure über Schwefelsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 175). Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°; wird durch Wasser und in kurzer Zeit auch durch Alkohol zersetzt. — $C_9H_{11}O_3N + HBr$. Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Löslich in Alkohol (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **3**, 392). — $C_9H_{11}O_3N + HI$. Nadeln. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (A., R.). — $C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln. Monoklin sphenoidisch (?) (v. ZEPH., vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 591). Löst sich in Wasser unter Zersetzung (ST., *A.* **116**, 76). — Salpetersaures Tyrosin: ST., *A.* **116**, 75. — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GINTL, *Z.* **1869**, 704).

Funktionelle Derivate des l-Tyrosins.

[l-Tyrosin]-methylester $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Tyrosin, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHRAUTH, *A.* **354**, 34; E. FISCHER, *B.* **41**, 855 Anm. 2.). — Prismen (aus Essigester). F: 135—136° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, leicht in Alkohol und Essigester, sehr leicht in Methylalkohol; löslich in Alkalien; $[\alpha]_D^{20}$: +25,75° (in Methylalkohol; 0,4078 g Substanz in 6,8218 g Lösung) (E. F., SCH.). — Gibt beim Erhitzen je nach der Dauer [l-Tyrosin]-anhydrid $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{NH\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 3637) oder ein Gemisch dieser Verbindung mit inakt. Tyrosinanhydrid (E. F., SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (E. F., SCH.).

[l-Tyrosin]-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension des l-Tyrosins (LILIENFELD, *J.* **1894**, 2313). Man übergießt 5 g l-Tyrosin mit 35 ccm Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, bis Lösung erfolgt ist, fügt das doppelte Volum Alkohol hinzu, kocht mehrere Stunden, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, versetzt mit überschüssigem Kaliumcarbonat und schüttelt mit Essigester aus (E. FISCHER, *B.* **34**, 451). — Prismen (aus Essigester). F: 108—109,5° (L.), 108—109° (korr.) (E. F.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol, löslich in ca. 3 Tln. siedendem Benzol oder Essigester (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$: +20,4° (in Alkohol; p = 4,85) (E. F.). — Gibt mit flüssigem Ammoniak [l-Tyrosin]-amid (s. u.) (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4441). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz entsteht α-Diazo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3690) (CURTIUS, *B.* **17**, 953; *J. pr.* [2] **38**, 396; CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1265). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther oder Essigester). F: 166°; leicht löslich in Wasser (RÖHMANN, *B.* **30**, 1979).

[l-Tyrosin]-amid $C_9H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und flüssigem Ammoniak (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4441). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 153—154° (korr.). Leicht löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol, löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. $[\alpha]_D^{20}$: +19,47° (in Wasser; 0,2652 g Substanz in 4,3606 g Lösung). Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung. — Gibt mit Chlorameisensäure-äthylester je nach den Mengenverhältnissen [N-Carbäthoxy-l-tyrosin]-amid (S. 615) oder [O.N-Dicarbäthoxy-l-tyrosin]-amid (S. 616).

N-[l-Tyrosyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{18}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt das [N-Glycyl-l-tyrosin]-anhydrid $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{NH\cdot OC}>CH_2$ (Syst. No. 3636) mit wäßr. Natronlauge auf 37° und verestert das neben etwas N-Glycyl-l-tyrosin (S. 616) entstandene N-[l-Tyrosyl]-glycin mit Alkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHRAUTH, *A.* **354**, 30). — $C_{13}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), Nadeln oder zugespitzte Platten (aus Alkohol). F: 230—235° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, löslich in ca. 25—30 Tln. heißem Alkohol. In wäßr. Lösung rechtsdrehend. — $2C_{13}H_{18}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 224—227° (korr.) unter Zersetzung.

N-Methyl-l-tyrosin[1]**, Ratanhin, Surinamin** $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Formulierung vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **34** [1913], 660, 664; E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48** [1915], 361, 377. — *V.* Im amerikanischen Ratanhiaextrakt (WITTSTEIN, *J.* **1854**, 656; vgl. RUGE, *J. pr.* [1] **96**, 106; *J.* **1862**, 493; KREITMAIR, *A.* **176**, 65). Im Harz des Splintraums (PECKOLT, *J.* **1869**, 773; vgl. GINTL, *J. pr.* [1] **106**, 116, 121; *J.* **1869**, 774) und in der Rinde (HILLER-BOMBIEN, *Ar.* **230**, 548) von Andira spectabilis (Ferreirea

---

[1]) Bezüglich der sterischen Zuordnung und des optischen Verhaltens vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 361, 378.

spectabilis). In der Rinde von Andira retusa (Geoffroya surinamensis), Andira inermis (Geoffroya Jamaicensis) und Andira anthelmintica (H.-B., *Ar.* **230**, 534, 538, 547, 548; BLAU, *H.* **58**, 153). — *Darst.* Man kocht die Geoffroya- oder Ferreirea-Rinde wiederholt mit Wasser aus, befreit die vereinigten filtrierten Auszüge durch Fällen mit Bleiessig von Gerbstoffen, entbleit mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein; man löst den mit Wasser gewaschenen Rückstand in Salzsäure, neutralisiert die filtrierte Lösung mit Natriumcarbonat und krystallisiert das ausgeschiedene N-Methyl-l-tyrosin aus Ammoniak um (H.-B., *Ar.* **230**, 538). — Nadeln. Beginnt bei 233° sich zu zersetzen; ist bei 246° geschmolzen (BLAU, *H.* **58**, 154). F: 257° (korr.) (Zers.) (H.-B., *Ar.* **230**, 541). Löslich in 200 Tln. siedendem Wasser, bei Zimmertemperatur in 695 Tln. Wasser, in 3186 Tln. 97°/₀igem Alkohol, in 15000 Tln. absol. Alkohol, in 914 Tln. Eisessig (H.-B., *Ar.* **230**, 541). Leicht löslich in Ammoniak (RU.). Verbindet sich mit Säuren und Basen (RU.). Wird durch Bleiessig nicht gefällt (RU.). — Liefert bei der Trockendestillation eine Base [1]), deren Platinsalz bei 205° schmilzt (BLAU, *H.* **58**, 154). Wird beim Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbade in N-Methyl-tyrosin-sulfonsäure-(3?) (Syst. No. 1928) übergeführt (RU.). Liefert bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure (BLAU). — Setzt man zu dem mit wenig Wasser angerührten N-Methyl-l-tyrosin tropfenweise Salpetersäure, so daß ein Teil der Krystalle noch ungelöst bleibt, so tritt beim Erwärmen Lösung ein; beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit rosenrot, dann rubinrot, blau und schließlich grün mit roter Fluorescenz (KREITMAIR, *A.* **176**, 69; vgl. auch RU.). Gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit MILLONschem Reagens Rotfärbung (H.-B., *Ar.* **230**, 545). — $Na_2C_{10}H_{11}O_3N$. Amorph. Zerfließlich; durch CO_2 zerlegbar (GINTL, *J.* **1869**, 774). — $K_2C_{10}H_{11}O_3N$. Amorph. Zerfließlich; durch CO_2 zerlegbar (G.). — $Cu(C_{10}H_{12}O_3N)_2$. Violette Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (H.-B., *Ar.* **230**, 543). — $Ag_2C_{10}H_{11}O_3N$. Spieße. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und in Salpetersäure (G.). — $MgC_{10}H_{11}O_3N$. Amorph (G.). — $CaC_{10}H_{11}O_3N$ (bei 100°). Amorph, zerfließlich (G.). — $SrC_{10}H_{11}O_3N + 2H_2O$. Amorph (G.). — $BaC_{10}H_{11}O_3N + 2H_2O$. Gummiähnliche Masse (G.). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Säulen. Monoklin sphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, *Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. Wien* **59** II, 790; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 591). Wird durch Wasser und durch Alkohol zersetzt (RU.; G.; H.-B., *Ar.* **230**, 542). — $C_{10}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Rhombisch bisphenoidisch (v. Z.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 592). Wird durch viel Wasser zersetzt (G.). — $C_{10}H_{13}O_3N + H_3PO_4$. Prismen (G.). — $2C_{10}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (G.).

O.N.N - Trimethyl - [l - tyrosin] - jodmethylat $C_{13}H_{20}O_3NI = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim abwechselnden Versetzen einer Lösung von l-Tyrosin in methylalkoholischem Kali mit Methyljodid (5 Mol.-Gew.) und Kali (im ganzen 5 Mol.-Gew.) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **11**, 550). — $KC_{13}H_{19}O_3NI$. Tafeln und Prismen. Löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Trimethylamin und das Kaliumsalz der Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298).

N-Formyl-l-tyrosin $C_{10}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Tyrosin und 98°/₀iger Ameisensäure im Wasserbade (E. FISCHER, *B.* **40**, 3716). — Prismen oder vierseitige Blättchen mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser); verliert das Wasser bei 100° im Vakuum. Schmilzt wasserfrei zwischen 171° und 174° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +84,8° (in Alkohol; 0,3649 g in 6,5123 g Lösung).

N-Formyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Formyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **41**, 2870). — Dünne Blättchen (aus Wasser), die sich beim Stehen in kompakte, scharfkantige Krystalle umwandeln. Sintert bei 142°, schmilzt bei 147° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +66,7° (in Alkohol; 0,3517 g in 6,6481 g Lösung). Löst sich leicht in verd. Sodalösung und wird von Alkalien fast momentan partiell verseift.

N-Formyl-O-carbäthoxy-l-tyrosin $C_{13}H_{15}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Formyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäureäthylester unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **41**, 2871). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt gegen 173° zu sintern, schmilzt unter Zersetzung bei 177—179° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Äther. Dreht in alkoh. Lösung stark nach rechts.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von GOLDSCHMIEDT (*M.* **34**, 662, 665 Anm. 2) die Identität dieser Base mit [β-(4-Oxy-phenyl)-äthyl]-methylamin bewiesen.

N-Chloracetyl-l-tyrosin $C_{11}H_{12}O_4NCl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf die alkal. Lösung von l-Tyrosin bei 0° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2494). Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform bei 0° und Verseifung des entstandenen N-Chloracetyl-[l-tyrosin]-äthylesters mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **37**, 2494). — Prismen (aus Wasser). F: 155—156° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in wäßr. Lösung die MILLONsche Reaktion. Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° N-Glycyl-l-tyrosin (S. **616**).

N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin $C_{13}H_{14}O_6NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Chloracetyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester unter Kühlung (E. FISCHER, *C.* **1908** II, 314; *B.* **41**, 2863). — Blättchen (aus Wasser). F: 116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, löslich in Chloroform, Toluol und Äther, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +48,7° (in absol. Alkohol; 0,325 g in 3,2561 g Lösung). Gibt mit MILLONs Reagens erst bei stärkerem Erhitzen schwache Rosafärbung.

N-Chloracetyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4NCl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel N-Chloracetyl-l-tyrosin. — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 87—88° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther und heißem Wasser; gibt die MILLONsche Reaktion (E. FISCHER, *B.* **37**, 2494).

N-Jodacetyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4NI = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2I) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und Jodacetylchlorid in Chloroform (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 2853). — Platten (aus Chloroform und Petroläther oder aus Benzol). F: 120° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol.

N-[d-α-Brom-propionyl]-l-tyrosin $C_{12}H_{14}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2843). — Blättchen (aus Essigester). Sintert bei 156°, schmilzt bei 165,2° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther. Gibt die MILLONsche Reaktion.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und d-α-Brom-propionylchlorid in Chloroform (A., H., *B.* **41**, 2842). — Blättchen (aus Wasser). F: 133,5—134,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, in kaltem Benzol und Äther, leicht in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Gibt die MILLONsche Reaktion.

N-[α-Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester $C_{14}H_{18}O_4NI = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (bereitet aus dl-α-Jod-propionylchlorid, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und α-Jod-propionylchlorid (Bd. II, S. 261) in Chloroform (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 2856). — Platten (aus Benzol). F: 126°. Färbt sich am Licht gelb.

N-[d-α-Brom-isocapronyl]-l-tyrosin $C_{15}H_{20}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von d-α-Brom-isocapronylchlorid (Bd. II, S. 330) auf [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform und Verseifung des erhaltenen [N-(d-α-Brom-isocapronyl)-l-tyrosin]-äthylesters mit n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2846). — Amorphes Pulver; kann in kleinen Mengen auch in krystallinischem Zustand erhalten werden. Sintert bei 118°, schmilzt gegen 141,5° (korr.). Zeigt die MILLONsche Reaktion.

N-[α-Brom-isocapronyl]-l-tyrosin $C_{15}H_{20}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ (bereitet aus racemischem α-Brom-isocapronylchlorid, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Aus l-Tyrosin und racemischem α-Brom-isocapronylchlorid (Bd. II, S. 331) in n-Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2497). Durch Behandeln von [l-Tyrosin]-äthylester mit racem. α-Brom-isocapronylchlorid in Chloroform und Verseifung des entstandenen Esters mit n-Natronlauge (E. F.). — Prismen (aus Aceton + Petroläther) oder Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, sehr wenig in Chloroform und Petroläther.

N-Benzoyl-l-tyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) mit Brucin in siedendem Wasser und Zerlegung des nach einigem Stehen ausgeschiedenen Brucinsalzes des N-Benzoyl-l-tyrosins mit Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **32**, 3641). — Blätter oder Tafeln (aus Wasser). F: 165—166° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$ in 8%iger alkal. Lösung: +19,25°, in 5%iger alkal. Lösung: +18,29°. — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.

O.N-Dibenzoyl-l-tyrosin $C_{23}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Tyrosin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kalilauge in dauernd schwach alkalisch gehaltener Lösung (SCHULTZE, *H.* **29**, 479), mit einem großen Überschuß an Benzoylchlorid bei Gegenwart von viel Natriumdicarbonat (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454 Anm.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 211—212° (SCH.), 210—211° (E. F.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther (SCH.). Rechtsdrehend (SCH.). — $KC_{23}H_{18}O_5N$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (SCH.). — $Cd(C_{23}H_{18}O_5N)_2$. Nadeln (aus Alkohol) (SCH.).

Amid $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln einer ammoniakalischen Lösung von l-Tyrosin mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge (ORTON, *Soc.* **79**, 1355). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246°. Ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform.

Akt. α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Aminoformyl-l-tyrosin, N-Carbaminyl-l-tyrosin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf Präparate von α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, die aus l-Tyrosin dargestellt wurden. Ihr optisches Verhalten wurde nicht untersucht; ihre optische Einheitlichkeit ist nicht sichergestellt (vgl. dazu LIPPICH, *B.* **41**, 2958, 2964; vgl. ferner DAKIN, *Am.* **44** [1910], 49; *Journ. of Biol. Chem.* **8**, 27; *C.* **1910** II, 990). — *B.* Beim Eintragen von Kaliumcyanat in ein fast kochendes Gemisch von l-Tyrosin und Wasser (JAFFÉ, *H.* **7**, 310). Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen einer wäßr. Suspension von l-Tyrosin mit Harnstoff (LIPPICH, *B.* **41**, 2981). Beim Kochen von l-Tyrosin mit der wäßr. Lösung von Guanidincarbonat (L., *B.* **41**, 2983). — Prismatische Nadeln. Schmilzt in geschlossenem Capillarrohr bei 218° (L., *B.* **41**, 2982). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., *B.* **41**, 2970). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht (linksdrehendes; vgl. DAKIN, *Am.* **44** [1910], 55) 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH$ / $CO\cdot NH$ $>CO$ (Syst. No. 3636) (L., *B.* **41**, 2983). Die wäßr. Lösung gibt mit MILLONschem Reagens zunächst einen weißen Niederschlag, dann eine rote Lösung und schließlich einen dunkelroten Niederschlag (L., *B.* **41**, 2970).

Eine wahrscheinlich teilweise oder ganz racemisierte (vgl. LIPPICH, *B.* **41**, 2958) α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure entsteht beim Kochen von l-Tyrosin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2969). — Nadeln. Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 218° (Zers.); löslich in 36 Tln. Wasser von 20°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

Akt. α-[ω-Phenyl-ureido]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Anilinoformyl-l-tyrosin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in eine eiskalte natronalkalische Lösung von l-Tyrosin (PAAL, ZITELMANN, *B.* **36**, 3344; HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **142**, 49). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 104° (P., Z.; H., M., Privatmitteilung). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, schwer in Wasser, Aceton, Chloroform, sehr wenig in Petroläther (P., Z.). — Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade in 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin über (P., Z.). Färbt sich mit MILLONs Reagens rot (H., M.). — $AgC_{16}H_{15}O_4N_2 + H_2O$ (P., Z.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4N_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln (P., Z.).

Akt. α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-[α-Naphthyl-aminoformyl]-l-tyrosin $C_{20}H_{18}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Tyrosin und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2363). — Nadeln. F: 205—206°.

N.N'-Carbonyl-glycin-l-tyrosin $C_{12}H_{14}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Eine von MOREL (*C. r.* **143**, 120) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von JOHNSON, HAHN (*Am. Soc.* **39**, 1259) als 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_5N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH<^{CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3636) erkannt worden.

N.N'-Carbonyl-di-l-tyrosin $C_{19}H_{20}O_7N_2 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus l-Tyrosin, gelöst in 1 Mol.-Gew. Natronlauge, durch Einleiten von Phosgen (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **142**, 49). — Weißes Pulver. Bräunt sich gegen 150°, schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Färbt sich mit MILLONs Reagens rot.

[N-Carbäthoxy-l-tyrosin]-amid $C_{12}H_{16}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-amid (S. 612) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester bei Gegenwart von Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4442). — Prismen (aus Wasser). F: 155—157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkali, schwer in verd. Säuren. — Zeigt deutlich die MILLONsche Reaktion.

[O.N-Dicarbäthoxy-l-tyrosin]-amid $C_{15}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-amid mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4441). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, schwerer in Alkohol; löslich in etwa 400 Tln. Wasser von 100°.

N-Glycyl-l-tyrosin $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei partieller Hydrolyse von Seidenfibroin durch 4-tägiges Stehen mit 70%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, *H.* **62**, 315). Durch 1-stdg. Erhitzen von N-[Chloracetyl]-l-tyrosin mit 25%igem Ammoniak im Druckrohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2495). — *Darst.* Man läßt N-Chloracetyl-l-tyrosin mit 5 Tln. wäßr. Ammoniak 4 Tage bei 37° stehen, dampft dann die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne, wiederholt (zwecks Entfernung des freien Ammoniaks) das Abdampfen unter Zusatz von Alkohol, löst den Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser auf und setzt vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Alkohol hinzu; beim Erkalten scheidet sich nach Impfen mit einem Krystall, oft auch spontan, N-Glycyl-l-tyrosin krystallinisch ab (ABDERHALDEN, OPPLER, *H.* **53**, 296, 300). — Löst man das bei der Einw. von Ammoniak auf N-Chloracetyl-l-tyrosin zunächst in amorphem Zustande erhaltene N-Glycyl-l-tyrosin in wenig heißem Wasser und versetzt die Lösung im Wasserbade mit soviel siedendem Alkohol, daß in der Hitze eine schwache Trübung bestehen bleibt, so krystallisiert das N-Glycyl-l-tyrosin mit 1 Mol. Wasser in Blättchen aus; diese schmelzen gegen 185° (korr.) unter lebhaftem Aufschäumen; der gebildete Schaum erstarrt und zersetzt sich gegen 295° (korr.) (A., O., *H.* **53**, 297). Läßt man eine heiße gesättigte wäßrige Lösung von N-Glycyl-l-tyrosin sich abkühlen, so krystallisiert es mit $2H_2O$ in zu Büscheln vereinigten Nadeln; diese sintern bei 127° und schäumen gegen 129° (korr.) auf; der entstandene Schaum wird fest und zersetzt sich gegen 295° (korr.) (A., O., *H.* **53**, 298). Das krystallisierte N-Glycyl-l-tyrosin löst sich in ca. 25 Tln. Wasser; aus der gesättigten Lösung läßt es sich mit gesättigter Ammonsulfatlösung aussalzen (A., O., *H.* **53**, 299). N-Glycyl-l-tyrosin ist in absol. Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$: +50,9° (in Wasser; 0,2134 g [wasserfrei] in 8,1468 g Lösung) (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **54**, 340). — Wird beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure in l-Tyrosin und Glycin zerlegt (A., *H.* **62**, 317). Gibt die MILLONsche Reaktion (E. F.). — Wird durch den Darmsaft des Hundes und des Rindes in l-Tyrosin und Glycin gespalten (ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* **49**, 10). Diese Spaltung erfolgt auch durch Trypsin (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **37**, 3104; E. F., A., *C.* **1905** I, 923; *H.* **46**, 63). Zur Beeinflussung dieser Hydrolyse durch Säuren, Alkalien und Aminosäuren vgl. ABDERHALDEN, RONA, *H.* **47**, 364; A., KOELKER, *H.* **54**, 378; A., CAEMMERER, PINCUSSOHN, *H.* **59**, 312, 318. Die Spaltung von N-Glycyl-l-tyrosin in l-Tyrosin und Glycin erfolgt auch durch den Preßsaft der Hundemuskeln und der Hundeleber (A., TE., *H.* **49**, 6), den Preßsaft von Schweineaugenlinsen (A., LUSSANA, *H.* **55**, 391), durch rote Blutkörperchen des Pferdes und des Rindes (A., DEETJEN, *H.* **51**, 339; **53**, 281; A., MANWARING, *H.* **55**, 379). Auch durch Hefepreßsaft wird N-Glycyl-l-tyrosin in l-Tyrosin und Glycin gespalten (A., TE., *H.* **49**, 21). Zusatz von in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren wirkt hemmend auf den Abbau von N-Glycyl-l-tyrosin durch Hefepreßsaft (A., GIGON, *H.* **53**, 251; A., KOELKER, *H.* **54**, 366, 385; A., CAE., PI., *H.* **59**, 311). Über Beeinflussung dieses Abbaus durch Salze vgl. A., CAE., PI., *H.* **59**, 296, 300, 303, 309. Spaltung durch Papayotin in schwach alkal. Lösung: A., TE., *H.* **49**, 24. Die wäßr. Lösung von N-Glycyl-l-tyrosin färbt sich bei der Einw. von Tyrosinase aus Russula delica rosa, die Färbung geht über Carminrot und Grün in Blau über (A., GU., *H.* **54**, 341). Abbau durch den Preßsaft von Psalliota campestris: A., RILLIET, *H.* **55**, 395. Spaltung in l-Tyrosin und Glycin durch die Preßsäfte der keimenden Samen von Lupinen, Weizen, Mais und Gerste: A., DAMMHAHN, *H.* **57**, 333. N-Glycyl-l-tyrosin geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (A., BLOCH, RONA, *H.* **52**, 439). Abbau im Organismus des Hundes: A., RONA, *H.* **49**, 176. Zum physiologischen Verhalten des N-Glycyl-l-tyrosins vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 293.

[d-α-Brom-propionyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{14}H_{17}O_5N_2Br = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Glycyl-l-tyrosin mit d-α-Brom-propionsäurechlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 3706). — Blättchen (aus Wasser). F: 157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, schwer in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +50,6° (in Wasser; 0,2945 g in 7,1229 g Lösung).

Carbäthoxy-glycyl-l-tyrosin $C_{14}H_{18}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen des aus Carbäthoxy-glycylchlorid (Bd. IV, S. 362) und [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform erhältlichen Esters mit n-Natronlauge (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2604). — Sirup. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, schwer in Äther. — Wird von Pankreatin leicht unter Abspaltung von Tyrosin hydrolysiert.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-tyrosin $C_{21}H_{29}O_7N_4Br = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot [CO\cdot CH_2\cdot NH]_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid des

[d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycins (Bd. IV, S. 375) und l-Tyrosin in n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **40**, 3708). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Wird im lufttrocknen Zustand bei 100° weich und schmilzt gegen 115° unter Schäumen; die bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz sintert von 100° ab, wird allmählich dunkelgelb und braun und ist gegen 220° ohne Gasentwicklung geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und warmem Essigester, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +28,7° (in Wasser; 0,1026 g in 8,435 g Lösung).

[l-Leucyl]-triglycyl-l-tyrosin $C_{21}H_{31}O_7N_5$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot[CO\cdot CH_2\cdot NH]_3\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 3½-tägigem Stehen von [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-tyrosin (S. 616) mit 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **40**, 3709). — Farblose amorphe, bitter schmeckende Flocken (aus Wasser durch Alkohol). Schäumt gegen 160°, wird gegen 180° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +31,4° (in Wasser; 0,2556 g in 5,1929 g Lösung). Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Ammoniumsulfatlösung und durch Tannin gefällt, ebenso beim Hinzufügen von Kochsalzlösung zu der mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzten wäßr. Lösung oder bei Zugabe von Phosphorwolframsäure zu der schwefelsauren Lösung. Zeigt die Biuretreaktion und die MILLONsche Reaktion.

[d-Alanyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{14}H_{19}O_5N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-glycyl-l-tyrosin (S. 616) mit 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **40**, 3707). — Amorphes körniges Pulver (aus Alkohol). Schäumt von 140° ab auf, wird bei 180° gelb und dann braun. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +41,9° (in Wasser; 0,2295 g in 5,0034 g Lösung).

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{16}H_{20}O_6N_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus seinem Methylester (s. u.) mit n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* **41**, 857). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 206—207° (korr.). Zersetzt sich sofort nach dem Schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Sodalösung. Gibt mit MILLONs Reagens Rotfärbung.

Glycyl-[d-alanyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{16}H_{22}O_6N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-l-tyrosin (s. o.) und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **41**, 857). — Weißes amorphes Pulver. Wird gegen 200° gelb, sintert dann allmählich und zersetzt sich gegen 229° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +4,0° (in Wasser; 0,1312 g in 1,3513 g Lösung). Wird durch Phosphorwolframsäure und durch Tannin gefällt; ist durch Ammoniumsulfat schwer auszusalzen. Frischer Pankreassaft greift rasch an.

[β-Naphthalinsulfonyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{21}H_{20}O_6N_2S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Naphthalinsulfonyl]-glycinchlorid [hergestellt durch Eindampfen von [β-Naphthalinsulfonyl]-glycin (Bd. XI, S. 175) mit Thionylchlorid unter vermindertem Druck bei 40°] mit [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform zum Sieden und Verseifung des entstandenen Esters mit n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2599). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 166—166,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton; leicht löslich in Alkohol, heißem Essigester; schwer löslich in Äther, Chloroform und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +17,9° (0,3430 g Substanz gelöst in 3,5 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 6,7936 g Lösung). Leicht löslich in Alkalien. — Das Ammoniumsalz wird von Pankreatin innerhalb 13 Stdn. bei 36—37° nahezu vollständig gespalten.

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-[l-tyrosin]-methylester $C_{17}H_{22}O_6N_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Man setzt Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin (Bd. IV, S. 384) mit PCl_5 in Gegenwart von Acetylchlorid um und trägt das erhaltene Chlorid in eine Suspension von [l-Tyrosin]-methylester in Aceton ein (E. FISCHER, *B.* **41**, 855). — Gelbliche lanzettförmige Blättchen (aus Wasser), rhombenähnliche Formen (aus absol. Alkohol). F: 163—164,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Methylalkohol, schwerer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Petroläther; schwer löslich in kohlensauren Alkalien, leicht in Natronlauge. Die verdünnte wäßrige Lösung dreht schwach links. Gibt mit MILLONs Reagens rote Färbung.

N-Glycyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{13}H_{18}O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufkochen einer Lösung von N-Glycyl-l-tyrosin in alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **37**, 2496). Durch Erwärmen von [N-Glycyl-l-tyrosin]-anhydrid $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH{<}\begin{smallmatrix}CO-NH\\NH-OC\end{smallmatrix}{>}CH_2$ (Syst. No. 3636) mit wäßr. Natronlauge auf 37° und Verestern des neben [l-Tyrosyl]-glycin entstandenen N-Glycyl-l-tyrosins mit Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., SCHRAUTH, *A.* **354**, 22, 30). — $C_{13}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Wetzsteinartige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 245° (korr.) unter Gasentwicklung (E. F.); der Schmelz-

punkt wechselt mit der Art des Erhitzens (E. F., SCH., *A.* **354**, 33). Löslich in 10 Tln. heißem Alkohol (E. F., SCH.). $[\alpha]_D^{20}$: +15,1° (in 10%/₀iger wäßr. Lösung) (E. F., SCH.). — $2 C_{13}H_{18}O_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Platten (E. F., SCH.).

N-[d-Alanyl]-l-tyrosin $C_{12}H_{16}O_4N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[d-α-Brom-propionyl]-l-tyrosin (S. 614) in 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2844). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Beginnt gegen 202,3° (korr.) aufzuschäumen, hat keinen konstanten Schmelzpunkt; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Petroläther; $[\alpha]_D^{20}$: +43,14° (in Wasser; 0,2094 g Substanz in 10,2418 g Lösung) (A., H.). — MILLONs Reaktion und Xanthoproteinreaktion fallen positiv aus (A., H.). Wird durch Pankreassaft in seine Komponenten gespalten (A., H.). Verhalten gegen Tyrosinase: ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **57**, 330.

Chloracetyl-[d-alanyl]-l-tyrosin $C_{14}H_{17}O_5N_2Cl$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[d-Alanyl]-l-tyrosin in n-Natronlauge und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2848). — Amorphes Pulver (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 97°. Schmilzt gegen 108° zu einer schaumigen Masse; gegen 166° verschwinden die Bläschen, die entstehenden Öltröpfchen färben sich gegen 210° gelb; gegen 236° tritt völlige Zersetzung ein. Löslich in Alkohol und Aceton. Zeigt die MILLONsche Reaktion.

Glycyl-[d-alanyl]-l-tyrosin $C_{14}H_{19}O_5N_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-l-tyrosin mit 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2849). — Amorphes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen 193°, zersetzt sich gegen 208° (korr.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: −4,83° (in Wasser; 0,2084 g Substanz in 4,6438 g Lösung). Zeigt die MILLONsche Reaktion und die Xanthoproteinreaktion. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die alkal. Lösung färbt sich mit verd. Kupfersulfat-Lösung violettrot.

N-[l-Leucyl]-l-tyrosin $C_{15}H_{22}O_4N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-[d-α-Brom-isocapronyl]-l-tyrosin (S. 614) und wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2847). — Amorphes Pulver (aus Wasser durch Alkohol + Äther). Färbt sich gegen 231° gelb, schmilzt gegen 268,7—269,7° (korr.) unter Zersetzung; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; $[\alpha]_D^{20}$: +10,37° (in Wasser; 0,1080 g Substanz in 5,1153 g Lösung) (A., H.). Zeigt die MILLONsche Reaktion und die Xanthoproteinreaktion; mit Phosphorwolframsäure entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löst (A., H.). Verhalten gegen Tyrosinase: A., GUGGENHEIM, *H.* **57**, 330.

N-Leucyl-l-tyrosin $C_{15}H_{22}O_4N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (bereitet aus dem möglicherweise halbracemischen N-[α-Brom-isocapronyl]-l-tyrosin (S. 614), daher vielleicht halbracemische Verbindung). *B.* Aus N-[α-Brom-isocapronyl]-l-tyrosin und 25%igem Ammoniak durch 1-stdg. Erhitzen auf 100° neben [N-Leucyl-l-tyrosin]-anhydrid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC\!<\!\substack{NH \cdot CO \\ CO \cdot NH}\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3636) (E. FISCHER, *B.* **37**, 2498). — Amorphe, schwach sauer reagierende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol; löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe und zeigt die MILLONsche Reaktion (E. F.). Wird durch Pankreassaft in Tyrosin und Leucin gespalten (E. F., ABDERHALDEN, *H.* **46**, 64; *C.* **1905** I, 923).

N-Benzolsulfonyl-l-tyrosin $C_{15}H_{15}O_5NS$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Tyrosin und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge (HEDIN, *B.* **23**, 3198).

O.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-tyrosin $C_{29}H_{23}O_7NS_2$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. der äther. Lösung von überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid auf die alkal. Lösung von l-Tyrosin (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2605). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Bildet bei 100—102° ein zähes Öl, wird oberhalb 120° völlig flüssig und schäumt bei 145—150° auf. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus verd. Ammoniak). — $NaC_{29}H_{22}O_7NS_2$. Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 252—254° (Schäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Amid $C_{29}H_{24}O_6N_2S_2$ = $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-amid mit 4 Mol.-Gew. β-Naphthalinsulfochlorid und n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4442). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 204° (korr.) (nach vorherigem Sintern). Leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich.

[O.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-tyrosyl]-dl-leucin $C_{35}H_{34}O_8N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (bereitet aus dl-Leucin, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Durch Umsetzen des aus O.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-tyrosin-natrium und Thionylchlorid entstehenden Chlorids mit dl-Leucin-äthylester in Chloroform und Verseifen des in wenig Alkohol gelösten Produktes mit sehr verd. Natronlauge (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2606). — Nadeln (aus kaltem Alkohol durch Wasser). Sintert bei 90° und schmilzt unscharf bei 100—105°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Wird durch Pankreatin nicht gespalten.

Substitutionsprodukte des l-Tyrosins.

3.5-Dibrom-l-tyrosin $C_9H_9O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLUM, VAUBEL, *J. pr.* [2] **57**, 389. — Bromwasserstoffsaures 3.5-Dibrom-l-tyrosin entsteht durch Einw. von Bromdämpfen auf trocknes l-Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur (GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 281). Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von l-Tyrosin in Bromwasserstoffsäure mit Bromwasser bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlags (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **3**, 392). Man erhält das freie Dibromtyrosin durch Kochen des bromwasserstoffsauren Salzes mit Wasser (G.-B.). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in Nadeln oder Tafeln. Rhombisch (PFAFF, *A.* **125**, 284). Verliert das Krystallwasser teilweise beim Liegen an der Luft, vollständig bei 120° (G.-B.). Löslich in 218 Tln. Wasser von 16° und in 26 Tln. kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren (G.-B.). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiessig und Mercurinitrat weiße Niederschläge (G.-B.). Gibt an Natriumamalgam alles Brom ab, nicht aber an Silberoxyd (G.-B.). Wird von konz. Salpetersäure unter Entwicklung von Brom in eine in goldgelben Blättchen krystallisierende Verbindung übergeführt (G.-B). Zeigt nicht die MILLONsche Reaktion (BLUM, VAUBEL, *J. pr.* [2] **57**, 389; A., R.). — $Ag_2C_9H_7O_3NBr_2 + H_2O$. Säulen. Wird von warmer Salpetersäure leicht zerlegt unter Abscheidung von Silberbromid (G.-B.). — $C_9H_9O_3NBr_2 + HCl + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (G.-B.). — $C_9H_9O_3NBr_2 + HBr$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (G.-B.). — $2C_9H_9O_3NBr_2 + H_2SO_4$. Säulen. Löslich in Wasser und Alkohol (G.-B.).

3.5-Dijod-l-tyrosin $C_9H_9O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei 3.5-Dijod-dl-tyrosin, S. 622. — *B.* Man versetzt die Lösung von 3—5 g l-Tyrosin in 50—70 ccm n-Kalilauge bei 0° mit 4 At.-Gew. Jod in kleinen Mengen und unter starkem Schütteln (OSWALD, *H.* **59**, 321; vgl. HENZE, *H.* **51**, 66). — Büschelförmig angeordnete Nadeln (aus Wasser oder 70⁰/₀igem Alkohol). F: 204° (Zers.) (O., *H.* **59**, 323), 213° (korr.) (Zers.) (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 1238, 1991). Löst sich bei 15° in 347 Tln. Wasser (O., *H.* **59**, 323). Nach Kochen mit verd. Alkohol quellen die Krystalle des 3.5-Dijod-l-tyrosins auf; nach längerem Kochen seiner wäßrig-alkoholischen Lösung scheidet es sich gelatinös ab (H., *H.* **51**, 70; O., *H.* **59**, 324). $[\alpha]_D^{20}$: $+2,27°$ (in 25⁰/₀igem wäßr. Ammoniak; 0,2270 g in 5,0320 g Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: $+2,89°$ (in 4⁰/₀iger Salzsäure; 0,2456 g in 5,0794 g Lösung) (A., G., *B.* **41**, 1238). — Beim Erhitzen mit Wasser wird etwas Jod abgespalten (H., *H.* **51**, 68; O., *H.* **59**, 323). Durch konz. Salpetersäure oder durch salpetrige Säure wird aus 3.5-Dijod-l-tyrosin Jod in Freiheit gesetzt (O., *H.* **59**, 323). Durch Einw. von Trypsin werden große Mengen Jod als Jodwasserstoff abgespalten (O., *H.* **62**, 432). Über Abspaltung von Jod aus 3.5-Dijod-tyrosin im tierischen Organismus vgl. A., SLAVU, *H.* **61**, 408; O., *H.* **62**, 399.

3.5-Dijod-[l-tyrosin]-methylester $C_{10}H_{11}O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-methylalkoholische Suspension von 3.5-Dijod-l-tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 1239, 1991). — Plättchen (aus Alkohol). Beginnt beim schnellen Erhitzen sich bei 186,5° zu bräunen, zersetzt sich gegen 192° (korr.). Unlöslich in Äther, Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, leicht löslich in Eisessig. — $C_{10}H_{11}O_3NI_2 + HCl$. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther). Beginnt bei 207,9° sich zu bräunen, zersetzt sich gegen 210,9° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol.

N-Chloracetyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{11}H_{10}O_4NClI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Methylester (S. 620) durch Verseifung mit n-Natronlauge (A., G., *B.* **41**, 1240, 1991). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Zersetzt sich gegen 221° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in heißem Wasser.

N-Jodacetyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{11}H_{10}O_4NI_3 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2I) \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift den N-Jodacetyl-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) mit n-Natronlauge

und schüttelt die erhaltene Lösung zunächst mit einer Lösung von Jod in Chloroform und dann einer solchen von Jod in n-Natronlauge (A., G., *B.* **41**, 2854). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Bräunt sich bei 190° und zersetzt sich bei 209° (korr.). — Gibt mit wäßr. Ammoniak N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin (s. u.).

N-Chloracetyl-3.5-dijod-[l-tyrosin]-methylester $C_{12}H_{12}O_4NClI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dijod-[l-tyrosin]-methylester und Chloracetylchlorid im Chloroform (A., G., *B.* **41**, 1240, 1991). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 149° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

N-[d-α-Brom-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{12}H_{12}O_4NBrI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[d-α-Brom-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) durch abwechselnde Behandlung mit n-Natronlauge und mit Jod in Chloroform (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2845). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 217,5° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther.

N-[α-Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{12}H_{12}O_4NI_3 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (aus dem möglicherweise halbracemischen N-[α-Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) bereitet, daher vielleicht halbracemische Verbindung). *B.* Aus N-[α-Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) durch Verseifung und nachfolgende Jodierung in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 2856). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Bräunt sich bei 190°; F: 210,5° (korr.) (Zers.); schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton (A., G.). — Gibt mit Ammoniak N-Alanyl-3.5-dijod-l-tyrosin (s. u.) (A., G.). Zur Abspaltung von Jod aus N-[α-Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin im tierischen Organismus vgl. A., SLAVU, *H.* **61**, 410.

N-Palmitoyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{25}H_{39}O_4NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Zur Abspaltung von Jod im Organismus vgl. ABDERHALDEN, SLAVU, *H.* **61**, 412.

N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{11}H_{12}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Glycyl-l-tyrosin (S. 616) durch Schütteln mit Jod in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 1241, 1991). Aus N-Chloracetyl-3.5-dijod-l-tyrosin (S. 619) mit 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 35° (A., G., *B.* **41**, 1241). Aus N-Jodacetyl-3.5-dijod-l-tyrosin mit 15%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., G., *B.* **41**, 3855). — Krystallines Pulver. Zersetzt sich bei 232° (korr.); sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln, leicht löslich in Eisessig, verd. Alkalien und Säuren; die Lösung in 25%iger Schwefelsäure scheidet allmählich blaue Flocken ab (A., G., *B.* **41**, 1241, 1242). $[\alpha]_D^{20}$: +52,69° (in 25%igem wäßr. Ammoniak; 0,2454 g in 4,8424 g Lösung) (A., G., *B.* **41**, 1242). Zur Abspaltung von Jod aus N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin im tierischen Organismus: A., SLAVU, *H.* **61**, 409.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut methylalkoholische Suspension von N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 1242, 1991). — Flockiger Niederschlag. Beginnt gegen 85,5° zu sintern, zersetzt sich gegen 130° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch siedendes Wasser oder kalte Alkalien verseift. — $C_{12}H_{14}O_4N_2I_2 + HCl$. Nadeln. Beginnt gegen 166,5° sich zu bräunen, zersetzt sich gegen 185° (korr.).

N-[d-Alanyl]-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{12}H_{14}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[d-α-Brom-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin (s. o.) mit wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2845). — Blättchen (aus wäßr. Ammoniak). Färbt sich gegen 188° gelb, wird bei 205° braun und schmilzt gegen 231,5° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, Benzol; sehr wenig löslich in Natronlauge, löslich in Ammoniak. $[\alpha]_D^{20}$: +62,88° (in 25%igem Ammoniak; 0,3276 g in 4,1270 g Lösung). Zeigt die Xanthoproteinreaktion.

N-Alanyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{12}H_{14}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ (bereitet aus dem möglicherweise halbracemischen N-[α-Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin (s. o.) daher vielleicht halbracemische Verbindung). *B.* Aus N-[α-Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin mit 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* **41**, 2856). — Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. F: 217—219°. $[\alpha]_D^{20}$: +47,23° (in 25%igem Ammoniak; 0,2508 g in 3,8714 g Lösung).

3-Nitro-l-tyrosin $C_9H_{10}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37** [1915], 1872. — *B.* Das Nitrat entsteht (wahrscheinlich neben geringen Mengen des Nitrats des 2-Nitro-l-tyrosins, vgl. J., K., *Am. Soc.* **37**, 1870, 1880) beim Auflösen von l-Tyrosin in wäßr. Salpetersäure (STRECKER, *A.* **73**, 74;

STÄDELER, *A.* **116**, 78). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. l-Tyrosin mit 4 Tln. Wasser und setzt allmählich 4 Tle. Salpetersäure (D: 1,3) hinzu; nach 12-stdg. Stehen in der Kälte werden die Krystalle des auskrystallisierenden salpetersauren Salzes abfiltriert, in Wasser gelöst und mit so viel Ammoniak versetzt, als ohne Rötung aufgenommen wird (STÄDELER, *A.* **116**, 77, 78). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, unlöslich in Alkohol und Äther (STÄ.). Leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (STÄ.). Zur Einw. von Salpetersäure auf 3-Nitro-l-tyrosin vgl. STÄ., *A.* **116**, 82; THUDICHUM, WANKLYN, *Soc.* **22**, 286; *Z.* **1869**, 669; J., K., *Am. Soc.* **37** [1915], 2164. — $Ag_2C_9H_8O_5N_2 + H_2O$. Wird beim Fällen von Silbernitratlösung mit ammoniakalischer 3-Nitro-l-tyrosin-Lösung als voluminöser orangefarbener Niederschlag erhalten, der bald zu einem körnigen tiefroten Pulver zusammenfällt (STÄ.). — $Ba(C_9H_9O_5N_2)_2$ (bei 100°). Blutrote amorphe Masse (STÄ.). — $C_9H_{10}O_5N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (STÄ.). — $C_9H_{10}O_5N_2 + HNO_3$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in 5 Tln. kalten Wassers; wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salpetersäure gefällt (STÄ.). — $2C_9H_{10}O_5N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln und Körner (STÄ.).

c) ***Inaktive α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, dl-Tyrosin*** $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintröpfeln einer wäßr. Lösung von etwas über 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in die auf 0° bis —2° abgekühlte schwefelsaure Lösung von β-[4-Amino-phenyl]-alanin (S. 507) und Kochen der Flüssigkeit (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 171). N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) entsteht durch Reduktion von α-Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure (α-Benzamino-4-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 956) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; zur Überführung in dl-Tyrosin kocht man das N-Benzoyl-dl-tyrosin 4 Stdn. mit der 60-fachen Menge 20%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **32**, 3639, 3640; vgl. ERLENMEYER jun., HALSEY, *B.* **30**, 2981; *A.* **307**, 141, 142). Man erhitzt α-Benzimino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf 100°, filtriert, dampft die Lösung ein und zersetzt den Rückstand mit Salzsäure im Druckrohr (E. jun., H., *A.* **307**, 145). Beim Erhitzen von Conglutin (Syst. No. 4812) mit Barytwasser auf 150° bis 160° (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* **17**, 1610; *H.* **9**, 108). Beim Kochen von Seide mit Natronlauge oder Barytwasser (ABDERHALDEN, MEDIGRECEANU, PINCUSSOHN, *H.* **61**, 208). — Blättchen bezw. kurze, häufig sternförmig gruppierte Nadeln. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen zwischen 290° und 295°, bei raschem Erhitzen zwischen 316° und 320° (korr.) (E. F.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 2454 Tln. Wasser und bei 100° in 154 Tln. Wasser (E. sen., L.). Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; ziemlich leicht löslich in Ammoniak und Alkalien (E. sen., L.). Das Hydrochlorid ist in konz. Salzsäure schwerer löslich als die Hydrochloride der aktiven Formen (E. F.). — Gibt man zu einer Lösung von 3 g dl-Tyrosin in ca. 50 ccm Wasser, das 2 g Kaliumhydroxyd enthält, ca. 7 g Jod in Jodkaliumlösung, bis die Lösung eine deutliche Jodfärbung zeigt, so erhält man 3.5-Dijod-dl-tyrosin (Jodgorgosäure, S. 622) (HENZE, *H.* **51**, 67; vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am.* **33**, 368; WH., *Am.* **38**, 356; WH., JOHNS, *Am.* **43** [1910], 11). — dl-Tyrosin wird durch Tyrosinase vollständig in melaninartige Produkte übergeführt (BERTRAND, ROSENBLATT, *C. r.* **146**, 305; *Bl.* [4] **3**, 395). Das nach Verfütterung von dl-Tyrosin an Kaninchen im Harn aufgefundene Tyrosin besteht zu ca. ¼ aus der dl-Form, zu ca. ¾ aus der d-Form (WOHLGEMUTH, *B.* **38**, 2064). — $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$. Dunkelblaue Nadeln. 1 Tl. löst sich in 1291 Tln. Wasser bei 21°; leichter löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung, unlöslich in Alkohol (E. sen., L., *A.* **219**, 177). — $AgC_9H_{10}O_3N$. Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Ammoniak (E. sen., L.). — $AgC_9H_{10}O_3N + \frac{1}{2}H_2O$. Verliert das Krystallwasser erst bei 130° unter Dunkelfärbung (E. sen., L.). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + 2H_2O$. Prismen. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Tyrosin zersetzt (E. sen., L., *A.* **307**, 175).

Chloracetyl-dl-tyrosyl-glycin $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycin-äthylester (s. u.) und kalter verdünnter Natronlauge (E. FISCHER, *C.* **1908** II, 314; *B.* **41**, 2865). — Platten (aus Wasser). F: 188—190° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Essigester, Chloroform, Toluol, fast unlöslich in Äther.

[N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycin-äthylester $C_{17}H_{21}O_7N_2Cl = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin (S. 614) mit Acetylchlorid und PCl_5 und setzt das erhaltene Säurechlorid in Äther oder Chloroform mit Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) um (E. FISCHER, *C.* **1908** II, 314; *B.* **41**, 2864). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Spieße (aus Wasser). Beginnt gegen 125° zu sintern; F: 130° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Wasser, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Soda. Zeigt weder in alkoholischer, noch in Chloroform-Lösung eine Drehung des polarisierten Lichtes.

[N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycyl-[d-alanin]-methylester $C_{19}H_{24}O_8N_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (bereitet aus dem Methylester des Glycyl-d-alanins, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Man führt den salzsauren Methylester des Glycyl-d-alanins (Bd. IV, S. 385) mit der berechneten Menge Natriummethylatlösung in den freien Ester über und setzt diesen in Chloroformlösung mit N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosylchlorid (hergestellt aus N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin, Acetylchlorid und PCl_5; vgl. den vorhergehenden Artikel) um (E. FISCHER, *B.* **41**, 2868). — Gelbstichige Prismen (aus Methylalkohol durch Wasser). Sintert gegen 200°, schmilzt gegen 208° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, sehr leicht in Chloroform. Wird von verd. Natronlauge verseift.

N-Benzoyl-dl-tyrosin $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure (α-Benzamino-4-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 956) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; man kocht das Reaktionsprodukt mit 33%iger Natronlauge, behufs Zerstörung der nicht reduzierten Säure (E. FISCHER, *B.* **32**, 3639; vgl. ERLENMEYER jun., HALSEY, *A.* **307**, 141). — Nadeln (aus Eisessig oder 100 Tln. siedendem Wasser). F: 195—197° (korr.) (E. F.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (E. jun., H.). Wird durch Brucin oder Cinchonin in seine optischen Komponenten gespalten (E. F.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in dl-Tyrosin und Benzoesäure (E. jun., H.; E. F.).

α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ von fraglichem optischen Verhalten vgl. S. 615.

Glycyl-dl-tyrosyl-glycin $C_{13}H_{17}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-tyrosyl-glycin (S. 621) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *C.* **1908** II, 314; *B.* **41**, 2866). — Wetzsteinähnliche Krystalle (aus Wasser und absol. Alkohol). Färbt sich gegen 205° gelb und zersetzt sich gegen 221° (korr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Gibt in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, der sich in der Wärme ziemlich leicht löst. Die wäßr. Lösung zeigt die MILLONsche Reaktion.

Glycyl-dl-tyrosyl-glycyl-d-alanin $C_{16}H_{22}O_6N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Man verseift [N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycyl-[d-alanin]-methylester (s. o.) mit kalter verdünnter Natronlauge und setzt das Verseifungsprodukt mit 25%igem Ammoniak bei 25° um (E. FISCHER, *B.* **41**, 2869). — Amorphes gelbliches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bläht sich zwischen 180° und 190° auf, färbt sich gelb, wird gegen 225° (korr.) braun und verkohlt. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt starke Biuretfärbung. Färbt sich mit MILLONs Reagens dunkelrot. Wird in konz. wäßr. Lösung durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung gefällt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

3.5-Dijod-dl-tyrosin, Jodgorgosäure $C_9H_9O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am.* **33**, 367; WH., *Am.* **38**, 356[1]); HENZE, *H.* **51**, 67. — *B.* Beim Erhitzen des Achsenskelettes von Gorgonia Cavollini mit heiß gesättigtem Barytwasser auf 100° (DRECHSEL, *Z. B.* **33**, 99; *J. Th.* **1896**, 574; HENZE, *H.* **38**, 71). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 3 g dl-Tyrosin in 50 ccm Wasser, das 2 g Kaliumhydroxyd enthält, tropfenweise mit ca. 7 g Jod in Jodkaliumlösung unter kräftigem Schütteln, bis bleibende Jodfärbung auftritt (H., *H.* **51**, 67). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus 70%ig. Alkohol), rechtwinklige Platten (aus Wasser) (OSWALD, *H.* **59**, 324). Schmilzt wenig unterhalb 200° unscharf unter Zersetzung (H., *H.* **51**, 69). 1 Tl. löst sich bei 15° in 2164 Tln. Wasser (O., *H.* **59**, 324). Kann mit Wasser längere Zeit ohne Jodabspaltung gekocht werden (H., *H.* **51**, 68; vgl. auch WH., *Am.* **38**, 357; OS., *H.* **59**, 324). Beim Abkühlen der alkoh. Lösung tritt keine Gallertbildung ein (O., *H.* **59**, 324; vgl. auch WH., *Am.* **38**, 357). Geht beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in Tyrosin über (H., *H.* **51**, 69). Ist durch Phosphorwolframsäure fällbar (H., *H.* **51**, 69). Gibt die Xanthoproteinreaktion (H., *H.* **38**, 73). Zeigt die MILLONsche Reaktion nicht (H., *H.* **38**, 74; **51**, 69). Zur Abspaltung von Jod aus 3.5-Dijod-dl-tyrosin im tierischen Organismus vgl. O., *H.* **62**, 403. — $Ag_2C_9H_7O_3NI_2$ (H., *H.* **51**, 69).

3.α-Diamino-hydro-p-cumarsäure, 3-Amino-tyrosin.

α-Amino-β-[3-amino-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.α-Diamino-hydro-p-cumarsäure, 3-Amino-tyrosin $C_9H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Links-

[1]) Die Stellung der Jodatome im Dijodtyrosin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 11 bestätigt.

drehende Form, 3-Amino-l-tyrosin[1]). *B.* Durch Behandeln des 3-Nitro-l-tyrosins (S. 620) mit Zinn und verd. Salzsäure (BEYER, *Ar.* **180**, 48; *Z.* **1867**, 437). — Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol (B.). — $C_9H_{12}O_3N_2 + 2HCl + H_2O$. Nadeln. Färbt sich in wäßr. Lösung rasch braunviolett; leicht löslich in Alkohol (B.). — $C_9H_{12}O_3N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (B.). — $C_9H_{12}O_3N_2 + 2H_2SO_4$. Warzen; leicht löslich in Wasser (B.). — $2C_9H_{12}O_3N_2 + 2H_2SO_4 + ZnSO_4$. Krystalle (B.).

4. ***Aminoderivate der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 248).

α-Amino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Amino-β-phenyl-hydracrylsäure, β-Phenyl-serin, α-Amino-β-phenyl-β-milchsäure $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ [2]). *B.* Man versetzt eine Lösung von 37 g Glycin (Bd. IV, S. 333) in 200 ccm Wasser mit 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser; nach mehrstündigem Stehen befreit man das Reaktionsprodukt durch Pressen von der Mutterlauge und kocht es mehrmals mit Alkohol aus: es verbleibt α-[benzal-amino]-β-oxy-β-phenyl-propionsaures Natrium; man löst dieses in möglichst wenig Wasser, versetzt mit Essigsäure und gibt Äther hinzu; die äther. Schicht nimmt den abgespaltenen Benzaldehyd auf; der in die wäßr. Lösung übergehende Teil des Äthers bewirkt die Ausfällung der α-Amino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 41, 45). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser durch absol. Alkohol) (E. jun., F.). Zersetzt sich bei 196° (E. jun., *A.* **307**, 85). Schwer löslich in Alkohol und Äther (E. jun., F.); 1 Tl. löst sich in 38 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E. jun., *A.* **307**, 85). — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) $C_6H_5 \cdot CH:C \cdot N:C \cdot CH_3$ / OC——O (Syst. No. 4280) (E. jun., F.; vgl. E. jun., *A.* **337**, 266). — Geht nach subcutaner Injektion bei Katzen in Hippursäure über (DAKIN, *C.* **1909** II, 641). — $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$. Tiefviolett (E. jun., F.). 1 Tl. löst sich in 2108 Tln. Wasser (E. jun., *A.* **307**, 86).

α-Alkylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot R) \cdot CO_2H$ **bezw. α-Dialkylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure** $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH[N(R)_2] \cdot CO_2H$. Verbindungen, die von FOURNEAU, *Bl.* [4] **1**, 550—558 unter dieser Formulierung beschrieben worden sind, sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398 als Derivate der β-Amino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure erkannt worden und sind bei dieser unter No. 5 (s. u.) eingeordnet.

α-Benzalamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Benzalamino-β-phenyl-β-milchsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus bei mehrstündigem Stehen eines Gemisches aus 37 g Glycin (Bd. IV, S. 333), gelöst in 200 ccm Wasser, 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und 50 g Natriumhydroxyd, gelöst in 200 ccm Wasser; der abgepreßte Niederschlag wird mit warmem Alkohol ausgezogen (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 41). — $NaC_{16}H_{14}O_3N$. Krystalle. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht Benzaldehyd.

α-Benzalamino-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von α-benzalamino-β-oxy-β-phenyl-propionsaurem Natrium (s. o.) mit Essigsäureanhydrid; man fällt die klar abgegossene Lösung durch Wasser (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 43). — Krystalle (aus 80%/igem Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 169—170°. — $NaC_{18}H_{16}O_4N$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich.

5. ***Aminoderivate der α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 256).

α-Oxy-β-[4-amino-phenyl]-propionsäure, β-[4-Amino-phenyl]-milchsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Nitrats der inakt. α-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 257) mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 231). — Nadeln (aus 93%/igem Alkohol). Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch $^1/_2 H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—189°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Krystallinische Masse. Leicht und unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol.

---

[1]) Zur Konstitution und zum optischen Verhalten vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1868, 1872; WASER, LEWANDOWSKI, *Helv. Chim. Acta* **4**, 659.

[2]) Vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeiten von FORSTER, RAO, *Soc.* **1926**, 1943 und von OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398.

β-Amino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Amino-β-phenyl-milchsäure, β-Phenyl-isoserin $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Natriumsalz der Phenylglycidsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ (—O—) (Syst. No. 2576) (ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 155; *B.* **39**, 792). — Zersetzt sich bei 220—221°.

β-Methylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-methylamid, β-Methylamino-β-phenyl-milchsäure-methylamid $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ [2]. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Äthylester der inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 250) und überschüssigem Methylamin in Benzol (FOURNEAU, *Bl.* [4] **1**, 557). — Nadeln (aus Aceton). F: 153°. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Benzol, leicht in heißem Aceton, heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert mit Methyljodid in Methylalkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 205° (Zers.). — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 192°, schmilzt gegen 215° unter Zersetzung. Löslich in Wasser.

β-Dimethylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Dimethylamino-β-phenyl-milchsäure $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ [2]. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 42 g inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 250) mit 150 ccm einer 25%igen Dimethylamin-Lösung in Benzol (F., *Bl.* [4] **1**, 550). — Würfel mit 1 H_2O (aus 90%igem Alkohol). Beginnt bei 145° zu schmelzen, wird bei 150° unter Gasentwicklung wieder fest und zersetzt sich dann bei 205° völlig. Unlöslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Natriumsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 144°. — $CuC_{11}H_{13}O_3N + H_2O$. Hellblaue Blättchen. Geht unterhalb 100° oder durch längeres Kochen der wäßr. Lösung in das unlösliche dunkelblaue wasserfreie Salz über.

Methylester $C_{12}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ [2]. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Dimethylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (F., *Bl.* [4] 1, 551). — $C_{12}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + absol. Alkohol). F: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [2]. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β-Dimethylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure und Äthylalkohol durch Chlorwasserstoff; man zersetzt das Hydrochlorid durch Silberoxyd (F., *Bl.* [4] 1, 552). — Flüssigkeit. Kp_{24}: 170—171°. — $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 197°. — $C_{13}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 162°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei 203°, ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser.

β-Dimethylamino-α-benzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester $C_{20}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [2]. *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-Dimethylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylesters und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat (F., *Bl.* [4] 1, 552). — $C_{20}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 172° bis 173°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Wasser. — Zeigt anästhesierende Wirkung.

β-Dimethylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid, β-[Dimethylamino]-β-phenyl-milchsäure-dimethylamid $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ [2]. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Dimethylamin, gelöst in Benzol, auf den (nicht näher beschriebenen) inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester (F., *Bl.* [4] **1**, 553, 556). Durch Einw. von Dimethylamin auf inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid (Bd. X, S. 251) im Druckrohr bei 130° (F.). Durch Einw. von Dimethylamin auf den Phenylglycidsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (—O—) (Syst. No. 2576) (F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Wasser. Bläut Lackmuspapier. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Prismatische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 210°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Kanariengelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81°. Zersetzt sich oberhalb 110°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

β-Dimethylamino-α-benzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid $C_{20}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ [2]. *B.* Aus β-Dimethyl-

[1] Vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeiten von FORSTER, RAO, *Soc.* **1926**, 1943 und von OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398.

[2] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KNOOP, *B.* **52**, 2266 und von OESTERLIN, *C.* **1929** II, 1398.

amino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (F., *Bl.* [4] 1, 555). — Tafeln (aus Aceton). F: 156°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und siedendem Alkohol. — Hydrochlorid. Krystallbüschel von bitterem Geschmack und stark saurer Reaktion. F: 200° (Zers.). — Chloroplatinat. Hellrote Blättchen. F: 180°.

β-Diäthylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-diäthylamid, β-Diäthylamino-β-phenyl-milchsäure-diäthylamid $C_{17}H_{28}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ [1]). *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester und überschüssigem Diäthylamin in Benzollösung (F., *Bl.* [4] 1, 557). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92—93°.

β-Anilino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Anilino-β-phenyl-milchsäure $C_{15}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu: ERLENMEYER jun., *B.* 39, 793; FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1946; OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

β-p-Phenetidino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-p-Phenetidino-β-phenyl-milchsäure $C_{17}H_{19}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu ERLENMEYER jun., *B.* 39, 793; FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1946; OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

β-Anilino-α-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-Anilino-β-[2-nitro-phenyl]-milchsäure $C_{15}H_{14}O_5N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man tröpfelt 0,4 g Anilin unter Umrühren in eine Lösung von 1 g [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (—O—) (Syst. No. 2576) in verd. Sodalösung ein und läßt 24 Stdn. lang stehen (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 139). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

6. ***Aminoderivat einer 2-Oxy-x.x-dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_3$ = $HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

2-Oxy-x.x-bis-chloracetaminomethyl-benzoesäure $C_{13}H_{14}O_5N_2Cl_2$ = $(CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5,7 g Salicylsäure und 10 g N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) in 30 g konz. Schwefelsäure (EINHORN, D. R. P. 156398; *C.* 1905 I, 55; EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 298). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 196—197°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung violett.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3$ = $HO \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 271).

5-Amino-2-oxy-4-isopropyl-benzoesäure-methylester, 5-Amino-2-oxy-cuminsäure-methylester [2]) $C_{11}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-cuminsäure-methylester (Bd. IX, S. 550) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* 27, 1935). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75—76°.

[Formel: $CO_2 \cdot CH_3$; $\cdot OH$; $H_2N \cdot$; $CH(CH_3)_2$]

5-Amino-2-oxy-4-isopropyl-benzoesäure-äthylester, 5-Amino-2-oxy-cuminsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_3N$ = $H_2N \cdot C_6H_2(OH)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* 27, 1935). — Blätter (aus Ligroin). F: 61°.

2. ***Aminoderivate der 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3$ = $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 272).

2-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure, 2-Amino-4¹-oxy-cuminsäure [2]) $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 273) in überschüssigem Ammoniak mit Ferrosulfatlösung; man säuert die filtrierte Lösung mit Essigsäure schwach an und zieht 15—20 mal mit Äther aus (WIDMAN, *B.* 19, 271). — Prismen (aus Äther). F: 158°. Die äther. Lösung fluoresciert blau. — Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in 2-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure (S. 528) umgewandelt.

[Formel: CO_2H; $\cdot NH_2$; $HO \cdot C(CH_3)_2$]

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KNOOP, *B.* 52, 2266 und von OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

2 - Acetamino - 4 - [α - oxy - isopropyl] - benzoesäure $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (W., *B.* **19**, 272). — Tafeln (aus $50^0/_0$iger Essigsäure). F: 174°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kochendem Benzol.

3 - Amino - 4 - [α - oxy - isopropyl] - benzoesäure, 3-Amino-4[1]-oxy-cuminsäure [1]) $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 273) in überschüssigem Ammoniak mit Ferrosulfat; man säuert das Filtrat mit Essigsäure an und extrahiert das stets essigsauer gehaltene Filtrat ca. 15 mal mit Äther (WIDMAN, *B.* **16**, 2571). — Prismen (aus Äther). Schmilzt nicht bis 270°; fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (W., *B.* **16**, 2571). — Geht beim Kochen mit Salzsäure in 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure (S. 528) über (W., *B.* **16**, 2573). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in der Kälte 3-Acetamino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (W., *B.* **16**, 2572). Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Methylcumazonsäure (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4308) (W., *B.* **16**, 2576).

[Formel: CO_2H; $\cdot NH_2$; $HO \cdot C(CH_3)_2$]

[Formel: CH_3, CH_3, C, O; $HO_2C \cdot$; $N = C \cdot CH_3$]

3 - Acetamino - 4 - [α - oxy - isopropyl] - benzoesäure $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verreiben von 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., *B.* **16**, 2572). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°; sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (W., *B.* **16**, 2572). — Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in Methylcumazonsäure (Formel s. im vorangehenden Artikel) um (W., *B.* **16**, 2576).

3-Carbäthoxyamino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure, [2-(α-Oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-urethan $C_{13}H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure mit überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) einige Augenblicke, läßt mehrere Stunden an der Luft stehen, bis der überschüssige Chlorameisensäure-ester verdunstet ist, und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus $50^0/_0$iger Essigsäure um (W., *B.* **17**, 1305). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 167°. Unlöslich in Salzsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in kalter, leicht in siedender Essigsäure.

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-4-(α-oxy-isopropyl)-benzoesäure], N.N'-Bis-[2-(α-oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{24}O_7N_2 = CO\{NH \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H\}_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure mit überschüssigem Chlorameisensäure-ester; man verdunstet zur Trockne, verreibt den Rückstand oftmals mit Wasser und dann mit Alkohol, wäscht ihn mit Äther und kocht das Ungelöste mit rauchender Salzsäure; sobald völlige Lösung erfolgt ist, verdampft man zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus Essigsäure um (W., *B.* **17**, 1307). — Prismen oder Rhomboeder (aus Essigsäure). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

N.N'-Bis-[2-(α-oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-allophansäureäthylester $C_{24}H_{28}O_9N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure und überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester im Druckrohr bei 120—130°; man verdampft das Produkt wiederholt mit Wasser, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert ihn dann aus Alkohol um (W., *B.* **17**, 1306). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter starker Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Benzol; löslich in verd. Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. *Aminoderivate der β-[2-Oxy-phenyl]-acrylsäure (2-Oxy-zimtsäure)* $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 288).

5-Amino-2-methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Digerieren einer ammoniakalischen Lösung der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 294) mit Ferrosulfat auf dem Wasserbad (SCHNELL, *B.* **17**, 1384). — Nadeln (aus Wasser).

[Formel: $CH:CH \cdot CO_2H$; $\cdot O \cdot CH_3$; $H_2N \cdot$]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

F: 189°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert bei Behandlung mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure ein Diazoniumchlorid, das beim Verkochen mit Wasser in 5-Oxy-2-methoxy-zimtsäure (Bd. X, S. 435) übergeht.

α-Amino-2-oxy-zimtsäure, α-Amino-o-cumarsäure[1] $C_9H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich auch von der desmotropen Form $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (α-Imino-2-oxy-hydrozimtsäure) ableiten lassen, s. Bd. X, S. 955.

2. *Aminoderivate der β-[3-Oxy-phenyl]-acrylsäure (3-Oxy-zimtsäure)* $C_9H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 294).

4-Amino-3-methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 296) mit Ammoniak und Ferrosulfat (ULRICH, D. R. P. 32914; *Frdl.* **1**, 588). — Gelbe Nädelchen. F: 158°. — Läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Verkochen der Diazoniumchloridlösung in Ferulasäure (Bd. X, S. 436) überführen.

[Formel: Benzolring mit $CH:CH\cdot CO_2H$, $O\cdot CH_3$, NH_2]

4-Acetamino-3-methoxy-zimtsäure $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-methoxy-benzaldehyd (S. 234) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180° (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3102). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 100°. Löslich in fast allen organischen Solvenzien.

6-Amino-3-oxy-zimtsäure, 6-Amino-m-cumarsäure[2] $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 604) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1936; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* **4**, 60). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° entsteht 2.6-Dioxy-chinolin (Syst. No. **3137**) (G.; B. & Co.).

[Formel: Benzolring mit $CH:CH\cdot CO_2H$, H_2N, OH]

Methylester $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 605) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1936; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* **4**, 60). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (G.; B. & Co.).

α-Benzamino-3-oxy-zimtsäure, α-Benzamino-m-cumarsäure[2] $C_{16}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. ihr Äthylester sind desmotrop mit α-Benzimino-3-oxy-hydrozimtsäure $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. deren Äthylester, Bd. X, S. 955.

3. *Aminoderivat der β-[4-Oxy-phenyl]-acrylsäure (4-Oxy-zimtsäure)* $C_9H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 297).

α-Amino-4-oxy-zimtsäure, α-Amino-p-cumarsäure[3] $C_9H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich auch von der desmotropen Form $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (α-Imino-4-oxy-hydrozimtsäure) ableiten lassen, s. Bd. X, S. 956.

4. *Aminoderivate der α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure (α-Oxy-zimtsäure)* $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 303).

4-Dimethylamino-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 316) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (TROEGER, BREMER, *Ar.* **247**, 614). — Rote, blau fluorescierende Nadeln. F: 194°.

4-Dimethylamino-α-[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_2ClS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 328) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 615). — Rote Rhomboeder. F: 245° bis 246°.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 288.

[2]) Bezifferung der vom Namen „m-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s Bd. X, S. 294.

[3]) Bezifferung der vom Namen „p-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S 297.

4-Dimethylamino-α-[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_2BrS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4Br)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 332) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 617). — Rote, bläulich schimmernde Stäbchen. F: 240—241°.

4-Dimethylamino-α-[4-jod-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_2IS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4I)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 335) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 617). — Rubinrote, bläulich schimmernde Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 222°.

4-Dimethylamino-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{18}H_{18}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 423) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 616). — Rote, blau fluorescierende Krystalle. F: 217°.

4-Dimethylamino-α-[2.4.5-trimethyl-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{20}H_{22}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C[SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\cdot CN$. *B.* Aus Pseudocumylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 518) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 617). — Blaßrote Stäbchen. F: 192°.

4-Dimethylamino-α-[β-naphthylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{21}H_{18}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 662) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 615). — Rote Krystalle. F: 197°.

2. Aminoderivate der β-Oxy-α-benzyl-crotonsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(OH)\cdot CH_3$.

β-Oxy-α-[α-arylamino-benzyl]-crotonsäure-alkylester $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot Ar)\cdot C[:C(OH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot Alk$. Vgl. die α-[α-Arylamino-benzyl]-acetessigsäure-alkylester $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot Ar)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot Alk$, S. 657 und 658.

3. Aminoderivat der α-[7-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{15}H_{20}O_3 = (HO)(CH_3)_2C_{10}H_8\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 317).

Aminodesmotroposantonige Säure $C_{15}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Behandeln von Benzol-azo-desmotroposantonin (Syst. No. 2656) mit Zinnchlorür und Salzsäure; die freie Aminosäure erhält man durch Eingießen einer Lösung des salzsauren Salzes in Natriumacetatlösung (WEDEKIND, *H.* **43**, 241, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalicarbonaten. — Physiologisches Verhalten: W. — $C_{15}H_{21}O_3N + HCl$. Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Rechtsdrehend.

CH₃ / H₂N· / HO· / CH₂·CH₂ / CH₂·CH·CH(CH₃)·CO₂H / CH₃

c) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_3$.

Aminopodocarpinsäure $C_{17}H_{23}O_3N = H_2N\cdot C_{16}H_{19}(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der Nitropodocarpinsäure (Bd. X, S. 327) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (OUDEMANS, *A.* **170**, 234). — Sehr unbeständig. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + {}^1/_2\, H_2O$.

d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. *Aminoderivate der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 331).

3-Anilino-1-oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)-äthylester (Bd. X, S. 442) durch Erwärmen mit Anilin (Bd. XII, S. 59) (METZNER, *A.* **298**, 385). — Tafeln. F: gegen 185°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform.

OH / ·CO₂·C₂H₅ / ·NH·C₆H₅

4-Amino-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700). Man löst 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) in verd. Alkalilauge, gibt 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) in wäßr. Lösung hinzu und erwärmt die entstandene 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2143) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275) oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Lösung (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3609). Durch Hinzufügen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) zu einer Lösung von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in $10^0/_0$iger Natronlauge und Reduktion der hierbei entstehenden Azoverbindung mit Zinn und Salzsäure (BU., Dissertation [Basel 1889], S. 24; SCH., BU.). — Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien (N., GUI.). — Zerfällt oberhalb 200° (SCH., BU.) unter Abspaltung von Kohlendioxyd (N., GUI.). Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entsteht salzsaures 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) (N., GUI.). Salpetrige Säure oxydiert zu Naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 724) (GR.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Amino-1-oxy-naphthoesäure-(2) mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht die (nicht näher beschriebene) 4-[2.4-Dinitro-anilino]-1-oxy-naphthoesäure-(2), deren Natriumsalz beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen rotbraunen Baumwollfarbstoff liefert (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 121687; *C.* **1901** II, 79).

x-Amino-1-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des x-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2)-methylesters (Bd. X, S. 333) mit salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 63). — Gelbe Wärzchen oder Oktaeder (aus Benzol und Ligroin). F: 128—129°.

2. ***Aminoderivate der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 333).

4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 10 g 4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 828) mit 62 ccm salzsaurer Zinnchlorürlösung, enthaltend 40 g Zinnchlorür auf 100 ccm Salzsäure von D: 1,19 (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3091). Durch Reduktion der 4-Nitro-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 337) (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 535). Beim Kochen von 10 g der aus diazotiertem α-Naphthylamin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) erhältlichen Azoverbindung (Syst. No. 2143) mit 60 ccm Zinnchlorürlösung, enthaltend 40 g Zinnchlorür auf 100 ccm Salzsäure von D: 1,19 (M., K.). — Gelbe Prismen (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich bei 205,5°, ohne zu schmelzen (M., K.). Leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform (M., K.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 77998; *Frdl.* **4**, 612) oder mit verd. Schwefelsäure (M., K.) in Ammoniak und 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 443). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht die (nicht näher beschriebene) 4-[2.4-Dinitro-anilino]-3-oxy-naphthoesäure-(2), deren Natriumsalz beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen rötlichgraubraunen Baumwollfarbstoff liefert (Ch. F. v. H., D. R. P. 121687; *C.* **1901** II, 79).

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester (Bd. X, S. 337) mit Zinn und Salzsäure in methylalkoholischer Lösung (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2623). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 106° (G.). — Liefert mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)-methylester (Bd. X, S. 829) (G.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2)-methylester (Bd. X, S. 444) (G.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

2. Aminoderivat einer 3-Oxy-x-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 339).

3-Oxy-x-[dimethylaminomethyl]-naphthoesäure-(2) $C_{14}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-x-chlormethyl-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 339) und Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) (BAYER & Co., D. R. P. 121051; *C.* **1901** I, 1394). — F: 180°.

e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 341).

α-Amino-2-oxy-diphenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln des Lactons der α-Brom-2-oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit konz. wäßr. Ammoniak und Verseifen des hierbei entstehenden Amids (s. u.) durch Kochen mit 25%iger Salzsäure (CRAMER, *B.* **31**, 2815). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—215°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Benzol. Sehr hygroskopisch. — $C_{14}H_{13}O_3N + HCl$. Krystallinische Masse (aus Wasser durch rauchende Salzsäure). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 275—278° unter Braunfärbung. Verliert leicht Salzsäure.

Amid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 150—151° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser (C., *B.* **31**, 2815).

2. ***Aminoderivate der α-Oxy-diphenylessigsäure (Diphenylglykolsäure)*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 342).

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure $C_{18}H_{22}O_3N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure (S. 540) mit wenig konz. Salzsäure und Zinkchlorid (ALBRECHT, *B.* **27**, 3298). Durch Erwärmen des α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure-amids (S. 540) mit wenig konz. Salzsäure und Zinkchlorid und Verseifen des entstandenen Amids (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (A., *B.* **27**, 3297). — $KC_{18}H_{21}O_3N_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{20}H_{26}O_3N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 29 g Oxalsäure-diäthylester (Bd. II, S. 535), 80 g Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) und 100 ccm wasserfreiem Äther mit einer Lösung von 81 g Aluminiumchlorid in 200 ccm wasserfreiem Äther, setzt nach beendeter Reaktion Äther und Eis hinzu und isoliert aus der wäßrigen Schicht durch Zusatz von Zinkchlorid und Natriumchlorid das Farbsalz des Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters in Form einer goldkäferfarbigen Verbindung mit Zinkchlorid; dieses Zinkdoppelsalz löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe; läßt man die Lösung einige Stunden stehen, so erfolgt infolge Hydrolyse Entfärbung und Abscheidung des farblosen Bisdimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters selbst (GUYOT, *C. r.* **144**, 1051, 1121; *Bl.* [4] **1**, 934, 939). — Farblose Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 112°; färbt sich an der Luft rasch gelb; löst sich in Eisessig als Farbsalz mit indigoblauer Farbe; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe; zerfällt beim Erhitzen der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf 140° in Kohlenoxyd und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) (G., *C. r.* **144**, 1121; *Bl.* [4] **1**, 940). Auf Zusatz von verd. Ammoniak zur blauen wäßrigen Lösung des Zinkdoppelsalzes entsteht α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure-äthylester (S. 540) (G., *C. r.* **144**, 1219; *Bl.* [4] **1**, 936, 941). Geht durch Kondensation mit Dimethylanilin in Eisessig bei 100° in 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenyl-essigsäure-äthylester (S. 548) über (G., *C. r.* **144**, 1121; *Bl.* [4] **1**, 940).

Amid $C_{18}H_{23}O_2N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Siehe im Artikel 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure (s. o.). — F: 140—142°. Krystallisiert aus Alkohol in alkoholhaltigen Nadeln, die bei 162—163° schmelzen (ALBRECHT, *B.* **27**, 3298).

3. ***Aminoderivate der 2'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'-Dimethylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 4'-Dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 675) mit granuliertem Zink in salzsaurer Lösung (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 203). — Kryställchen (aus Alkohol), deren Lösungen bei Luftzutritt sich sehr schnell durch Oxydation färben. F: 204°.

OH CO₂H
$(CH_3)_2N\cdot\langle\ \rangle$—$CH_2$—$\langle\ \rangle$

4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 4'-Diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 675) durch Reduktion mit granuliertem Zink in salzsaurer Lösung (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 204) oder mit Zinkstaub und Kalilauge (H., G., *C. r.* **126**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (H., G., *Bl.* [3] **25**, 204).

3.6 - Dichlor - 4' - dimethylamino - 2' - oxy - diphenylmethan - carbonsäure - (2) $C_{16}H_{15}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 676) mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, *Bl.* [3] **29**, 62). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 195°.

3.4.5.6 - Tetrachlor - 4' - diäthylamino - 2' - oxy - diphenylmethan - carbonsäure - (2) $C_{18}H_{17}O_3NCl_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 676) in Eisessiglösung mit Zink und Salzsäure (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 747). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 205°. — Liefert durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade 5.6.7.8-Tetrachlor-3-diäthylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 268).

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***Aminoderivat der α-Oxy-α.β-diphenyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 347).

β-Anilino-α-oxy-α.β-diphenyl-propionsäure-amid, β-Anilino-α.β-diphenyl-milchsäure-amid $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von ms-Anilino-desoxybenzoin (S. 103) mit wasserfreier Blausäure im Druckrohr auf 40—60° und Behandeln des entstandenen Nitrils mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (V. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, *B.* **25**, 2069). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 166°.

2. ***Aminoderivate der 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 349).

α - Amino - 6 - oxy - 3 - methyl - diphenylessigsäure $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln des Lactons der α-Brom-6-oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und Verseifen des entstandenen Amids durch Kochen mit Salzsäure (CRAMER, *B.* **31**, 2818). — F: 190—192°. Sehr wenig löslich in fast allen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{15}O_3N + HCl$. Verliert leicht die Salzsäure beim Liegen im Exsiccator sowie beim Kochen mit Wasser.

[Formel: CH_3; Benzolring $\cdot C(C_6H_5)(NH_2)\cdot CO_2H$; OH]

Amid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 146—148° (C., *B.* **31**, 2818).

f) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivat der β-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 356).

β-[2-Amino-phenyl]-α-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 356) mit Ferrosulfat und wäßr. Ammoniak (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 168). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 169° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

[Formel: NH_2 am Benzolring $\cdot CH:C(CO_2H)\cdot$ Benzolring mit $O\cdot CH_3$]

2. ***Aminoderivate der β-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 356).

β-[2-Amino-phenyl]-α-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 356) mit Ferrosulfat und wäßr. Ammoniak (P., W., B., *B.* **33**, 173). — Krystallisiert aus Alkohol in gelben Spießen und farblosen Krystallwarzen. Durch Erhitzen geht die farblose in die gelbe Form über; beide schmelzen bei 149° (korr.). Löslich in $2^1/_2$ Tln. siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr wenig in Wasser.

[Formel: NH_2 am Benzolring $\cdot CH:C(CO_2H)\cdot$ Benzolring $\cdot O\cdot CH_3$]

β-[2-Amino-phenyl]-α-[4-äthoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro-α-[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 356) mit Ferrosulfat und wäßr. Ammoniak (WERNER, *A.* **322**, 153). — Grünlichgelbe blättrige oder weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in verd. Säuren.

3. ***Aminoderivate der α-Phenyl-β-[3-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 357).

α-Phenyl-β-[2-amino-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, JAECKEL, *B.* **33**, 1827). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin; unlöslich in Wasser.

$CH_3\cdot O$ NH_2 / $C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$

α-Phenyl-β-[4-amino-3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Amino-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 4-Nitro-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3123). — Gelbe Täfelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 201° (korr.).

OH / $H_2N\cdot C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$

α-Phenyl-β-[6-amino-3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitro-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (P., *B.* **39**, 3123). — Gelbbraune Prismen. F: 237—239° (korr.). — Durch gelindes Erwärmen der diazotierten und mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten Lösung entsteht 2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 365).

OH / $C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ / NH_2

α-Phenyl-β-[6-amino-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, SEYDEL, *B.* **34**, 4001). — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 182° bis 187° unter Rotfärbung und schmilzt bei 227—228° (korr.). Löslich in ca. 35 Tl. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Methylalkohol, schwer in Benzol, Chloroform, kaum löslich in Äther, Ligroin, Wasser.

2. Aminoderivat der β-Oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

α-p-Toluidino-β-oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-nitril $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) mit α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (S. 467) in alkoh. Kalilauge, neben 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol (Syst. No. 3089) (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **31**, 2719). — Platten (aus Äther + Petroläther). F: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Ligroin und Äther, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen in 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol über.

3. Aminoderivat der γ-Oxymethyl-α.δ-diphenyl-γ-butylen-β-carbonsäure $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

γ-Oxymethyl-α.δ-bis-[2-benzamino-phenyl]-γ-butylen-β-carbonsäure(?), γ-Oxy-α-[2-benzamino-benzyl]-β-[2-benzamino-benzal]-buttersäure(?) $C_{32}H_{28}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$(?). *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzamino-zimtaldehyd (S. 70) oder des Lactons $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:C—CH_2>O$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot HC—CO$ (Syst. No. 2643) mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (REISSERT, *B.* **38**, 3425). — Voluminöser Niederschlag. Bildet beim Kochen mit Wasser das Lacton zurück. — $AgC_{32}H_{27}O_5N_2$.

g) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 4-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{26}H_{30}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 3-Äthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 138) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (FRITSCH, *A.* **329**, 71, 73). — Nädelchen (aus Benzol). F: 197° bis 198°. Sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln sowie in warmer verdünnter Sodalösung. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Barythydrat im Wasserstoffstrom im luftverdünnten Raum 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 738). Färbt sich beim Erwärmen mit Chloranil in alkoh. Lösung nicht. Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \langle {C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2644) oxydiert.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 - CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2) - C_6H_3(CO_2H) \cdot O \cdot C_2H_5$

Amid $C_{26}H_{31}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Gegenwart von eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (F., *A.* **329**, 71, 74). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 191—192°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Essigester und Alkohol, leicht in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \langle {C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \atop CO} \rangle NH$ (Syst. No. 3428) oxydiert.

Methylamid $C_{27}H_{33}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von N-Methyl-3-äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) mit 4.4'-Bis-[dimethylamino]-benzhydrol in eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (F., *A.* **329**, 71, 74). — Warzen oder flache Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin. — Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-2-methyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \langle {C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \atop CO} \rangle N \cdot CH_3$ (Syst. No. 3428) oxydiert.

Dimethylamid $C_{28}H_{35}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol auf N.N-Dimethyl-3-äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) in 90%iger Schwefelsäure (F., *A.* **329**, 71, 75). — Krystalle (aus Aceton), Prismen (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Läßt sich durch Behandeln mit Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte und Alkalisieren der erhaltenen grünen Lösung mit Natronlauge in 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-dimethylamid (S. 638) überführen.

2. ***Aminoderivate der α-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) [Triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)]*** $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{25}H_{28}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das pikrinsaure Farbsalz $[C_{25}H_{27}O_2N_2]C_6H_2O_7N_3$ wird erhalten, wenn man 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester (S. 662) mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erhitzt, die tiefblaue Schmelze in eiskalten verdünnten Methylalkohol einträgt, die Lösung mit Zinkchlorid und Kochsalz versetzt und die ausgefällte Masse in methylalkoholischer Lösung mit Natriumpikrat versetzt (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **42**, 2936). Das pikrinsaure Farbsalz entsteht auch, wenn man 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_6H_4 \langle {C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2643) mit Methylalkohol und Zinkchlorid unter Druck auf 120—125° erhitzt, die Schmelze mit Methylalkohol verdünnt und die erhaltene Lösung des Zinkchloriddoppelsalzes mit Natriumpikrat fällt (O. F., R.). — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{25}H_{27}O_2N_2]C_6H_2O_7N_3$. Messing-

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 - C(OH)(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2) - C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$

glänzende säulenförmige Krystalle (aus Methylalkohol), dunkelolivgrüne Blättchen (aus Xylol). Schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol und Xylol mit grünblauer Farbe; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren und erscheint wieder auf Zusatz von Natriumacetat. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid.

4'.4''-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{30}H_{38}O_3N_2$ = $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in Form eines Farbsalzes, wenn man das Natriumsalz der o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) mit Diäthylanilin in Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid am Rückflußkühler kocht, das Kondensationsprodukt mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt und die entstandene Leukoverbindung mit Bleidioxyd oder Braunstein oxydiert (GILLARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98863; *Frdl.* **5**, 214). — Das Farbsalz bildet ein dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blaugrüner Farbe löst; färbt Seide und ungebeizte Baumwolle in blaugrünen Tönen.

h) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_3$.

6-Methylamino-2.3.4-triphenyl-cyclohexen-(6)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{28}H_{29}O_3N = (HO)(C_6H_5)C{<}{CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \atop CH_2 \text{——} C(NH \cdot CH_3)}{>}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu 6-Methylimino-2.3.4-triphenyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 984.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_4$.

1. *Aminoderivat der 2.3-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 375) (vgl. auch No. 4 auf S. 635).

x-Amino-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_{11}O_4N$ = $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus x-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 376) durch Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 130° (EI., PF.). Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid braungelb (EI., PF.). Wirkt anästhesierend (EI., HEINZ, *C.* **1897** II, 672).

2. *Aminoderivat der 2.4-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 377).

5-Amino-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Amino-β-resorcylsäure[1]) $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-β-resorcylsäure (Bd. X, S. 382) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 41; **26**, 185). — Blättchen (aus Wasser). F: 193°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Kalilauge und in Salpetersäure (v. H., *M.* **25**, 42). — $C_7H_7O_4N + HCl + 2 H_2O$. Krystalle. F: 212—213° (Zers.) (v. H., *M.* **25**, 41). — $2 C_7H_7O_4N + H_2SO_4$. Nadelförmige Krystalle. F: 226° (Zers.). Wird durch Wasser leicht zersetzt (v. H., *M.* **25**, 43).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH (rechts oben), H_2N (links unten), OH (unten)]

3. *Aminoderivate der 3.4-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 389) (vgl. auch No. 4 auf S. 635).

2-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Amino-veratrumsäure[2]) $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-veratrumsäure (Bd. X, S. 401) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3410). Man trägt 58,5 g einer 4,5%igen Natriumhypochloritlösung in eine abgekühlte Lösung von 10 g Hemipinsäureimid (Syst. No. 3241) in 22,5 g Natriumhydroxyd und 75 ccm Wasser ein, erwärmt schnell auf 60° und hält die Temperatur 15 Minuten auf dieser Höhe; die rötlich gefärbte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), NH_2, $O \cdot CH_3$ (rechts), $O \cdot CH_3$ (unten)]

[1]) Bezifferung der vom Namen „β-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 377.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Veratrumsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 393.

mäßig konzentrierter Schwefelsäure genau neutralisiert, wodurch 2-Amino-veratrumsäure als Niederschlag erhalten wird, dessen Menge durch Zusatz von etwas Eisessig noch vermehrt wird (KÜHN, *B.* **28**, 810). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 181—183° (K.), 184° (korr.) (P., S.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in ca. 200 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin und Petroläther (P., S.). — Läßt sich durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN in Hemipinsäure-nitril-(2) (Bd. X, S. 548) überführen (P., S.). — $C_9H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Eisessig und Wasser (K.).

2-Acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Acetamino-veratrumsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-veratrumsäure (S. 634) mit Essigsäureanhydrid (KÜHN, *B.* **28**, 810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° bis 190°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol.

5-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Amino-vanillinsäure[1]) $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 402) mit Zinn und Salzsäure in der Hitze (VOGL, *M.* **20**, 391). — $C_8H_9O_4N + HCl$. Schuppen. Zersetzt sich oberhalb 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_8H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$ Ring $\cdot O\cdot CH_3$; OH]

5-Acetamino-3-methoxy-4-acetoxy-benzoesäure $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des salzsauren Salzes der 5-Amino-vanillinsäure (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (V., *M.* **20**, 392). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 215° (unkorr.).

6-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Amino-veratrumsäure[2]) $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinn-Doppelsalz $C_9H_{11}O_4N + HCl + SnCl_2$ erhält man beim Behandeln von in heißem Wasser gelöster 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 402) mit Zinn und Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 942). Es bildet Krystalltafeln. Durch Zerlegen des in stark verdünnter Salzsäure gelösten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht das höchst unbeständige Hydrochlorid. Die freie 6-Amino-veratrumsäure ließ sich nicht erhalten.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$ Ring $\cdot O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$]

Eine Verbindung, die möglicherweise das salzsaure Salz der 6-Amino-veratrumsäure darstellt, siehe unten unter No. 4.

Methylester $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 5 g 6-Nitro-veratrumsäure-methylester (Bd. X, S. 403), gelöst in 20 ccm Methylalkohol, mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 189). — Tafeln (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Äther und Benzin. Die Lösungen in Äther und Benzol fluorescieren blau.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von 6-Nitro-veratrumsäure-äthylester (Bd. X, S. 403) mit Zinn und Salzsäure (MATSMOTO, *B.* **11**, 135). — Krystalle. F: 88—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Salzsäure. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 100°.

x-Amino-3.4-dioxy-benzoesäure-äthylester, Aminoprotocatechusäureäthylester $C_9H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus x-Nitro-protocatechusäure-äthylester (Bd. X, S. 403) durch Reduktion mittels salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 60). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 89—90° (EI., PF.). Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid braungelb (EI., PF.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 220° (EI., PF.), 220—221° (EI., HEINZ, *C.* **1898** II, 672). Wirkt anästhesierend (EI., H.).

4. ***Aminoderivat der 2.3- oder der 3.4-Dioxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 1 und No. 3 auf S. 634).

5-Amino-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_{11}O_4N$, Formel I, oder **6-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Amino-veratrumsäure**[2]) $C_9H_{11}O_4N$, Formel II. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 6-Nitro-hemipinsäure (Bd. X, S. 549) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GRÜNE, *B.* **19**, 2305). — $C_9H_{11}O_4N + HCl$. Weiße Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen.

[Formeln: I. CO_2H; Ring $\cdot O\cdot CH_3$, $\cdot O\cdot CH_3$; $H_2N\cdot$ — II. CO_2H; $H_2N\cdot$ Ring $\cdot O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Vanillinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 392.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Veratrumsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 393.

5. ***Aminoderivate der 3.5-Dioxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 404).

4-Amino-3.5-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (MEYER, *M.* **8**, 432). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Cu(C_9H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Grüne Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

CO_2H; $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $\cdot O \cdot CH_3$; NH_2

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 406) durch Eintragen in überschüssige Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessig-Lösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 62). — Nadeln (aus Äther). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid violettrot.

2. Aminoderivate der 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 412).

3-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Amino-orsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von mit Alkohol befeuchtetem Benzolazoorsellinsäure-äthylester (Syst. No. 2144) in eine Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (HENRICH, DORSCHKY, *B.* **37**, 1419). — $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 236°. Zeigt in wäßr. Lösung folgende Farbreaktionen: Eisenchlorid färbt die angesäuerte Lösung hellgelb, die nicht angesäuerte braun; Nitrit färbt die angesäuerte Lösung goldgelb, die nicht angesäuerte rötlich; Chlorkalk färbt purpurrot; Soda erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit gelbroter Farbe löst, beim Erkalten wieder entsteht. Versetzt man die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes unter Eiskühlung mit 2 Mol.-Gew. festem Kali und läßt sie an der Luft stehen, so entsteht eine rote fluorescierende Flüssigkeit; aus dieser schlagen Säuren einen Farbstoff nieder, welcher aus Essigester in orangefarbenen Nadeln krystallisiert, bei 191—192° unter Zersetzung schmilzt, in Alkohol, Essigester, Aceton unter Fluorescenz, in Eisessig, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff ohne Fluorescenz löslich ist. Findet die Oxydation bei Gegenwart von mehr als 2 Mol.-Gew. Kalilauge statt, so entstehen nichtfluorescierende Farbstoffe. Beim Erhitzen von Aminoorsellinsäureäthylester mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160° entsteht β-Aminoorcin (Bd. XIII, S. 797).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $HO \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$; OH

3-Benzamino-4.6-dibenzoyloxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester $C_{31}H_{25}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (s. o.) und Benzoylchlorid beim Schütteln unter Zusatz von 10%iger Natronlauge (H., D., *B.* **37**, 1420). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222,5°. Löslich in kaltem Aceton, heißem Benzol, heißem Eisessig, sehr wenig in Ligroin.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate der β-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 424).

α-Homoveratroylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, α-Homoveratroylamino-veratrylessigsäure $C_{21}H_{25}O_7N =$

$CH_3 \cdot O$ / $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ [Benzolring] $\cdot O \cdot CH_3$ / $O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (KROPP, DECKER, *B.* **42**, 1187). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 156—157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther.

Amid $C_{21}H_{26}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 999) mit 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (K., D., *B.* **42**, 1187). — Bitter schmeckende Nadeln (aus heißem Wasser). F: 176—177° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge α-Homoveratroylamino-veratrylessigsäure (s. o.).

2. ***Aminoderivate der β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 425).

α-Amino-β-oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure, β-[2-Methoxy-phenyl]-serin $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-[2-Methoxy-benzalamino]-β-oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. u.) beim Erhitzen mit verd. Essigsäure (Erlenmeyer jun., Bade, *A.* **337**, 227). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser beim Zusatz von Alkohol + Äther). F: 179° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht 2-Methyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon-(5) $\begin{array}{l}CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C—N \\ \qquad\qquad\qquad OC—O\end{array}\!\!>\!C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4300). — $Cu(C_{10}H_{12}O_4N)_2$. Graublauer Niederschlag. — $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$. Pulver.

α-[2-Methoxy-benzalamino]-β-oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{18}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2 Mol.-Gew. 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) und 1 Mol.-Gew. Glycin in wäßr. alkoh. Natronlauge, neben [2-Methoxy-phenyl]-[α-(2-methoxy-benzalamino)-2-methoxy-benzyl]-carbinol $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (Bd. XIII, S. 836) (Er. jun., Ba., *A.* **337**, 223). — $NaC_{18}H_{18}O_5N + 1^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol); verliert den Alkohol bei 75°; leicht löslich in warmem Wasser.

α-[2-Methoxy-benzalamino]-β-acetoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{20}H_{21}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung der α-[2-Methoxy-benzalamino]-β-oxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Er. jun., Ba., *A.* **337**, 226). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Verliert das Wasser bei 100°. Färbt sich bei 210° gelb und zersetzt sich bei 216°.

3. ***Aminoderivat der α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 426).

α.β-Dioxy-β-[2-amino-phenyl]-propionsäure (?), β-[2-Amino-phenyl]-glycerinsäure (?) $C_9H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$(?). *B.* Wurde neben Carbostyril (Syst. No. 3114) erhalten, als 2-Nitro-zimtsäure, erhalten durch Zerlegung des bei der Nitrierung von Zimtsäure entstandenen Gemisches (vgl. Bd. IX, S. 604), mit Zinn und Salzsäure behandelt wurde (Morgan, *Chem. N.* **36**, 269; *J.* **1877**, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; die Lösungen haben eine grüne Fluorescenz. Gibt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Das Natrium-, Kalium- und Bariumsalz krystallisieren.

b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$.

α-Benzamino-3.4-dimethoxy-zimtsäure, Veratralhippursäure $C_{18}H_{17}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-3.4-dimethoxy-hydrozimtsäure $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. X, S. 1000.

c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Aminoderivate der α-Phenyl-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 448).

α-Phenyl-β-[2-amino-3-oxy-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-oxy-4-methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(NH_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (HO und NH_2 am Ring). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) mit Ferrosulfat und Ammoniak (Pschorr, Vogtherr, *B.* **35**, 4413). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Läßt sich durch Diazotieren und Erwärmen der Diazolösung mit verd. Natronlauge in 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 451) überführen.

α-Phenyl-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 448) in ammoniakalischer Lösung in ein heißes Gemisch von Ferrosulfat und Ammoniak (Pschorr, Sumuleanu, *B.* **33**, 1818). — Gelbliche Prismen (aus 40 Tln. Alkohol). F: 179° (korr.). Schwer

löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure entsteht 7.8-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyril (Syst. No. 3164).

α-[2-Brom-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CH:C(C_6H_4Br)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 449) in verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat und Ammoniak in der Hitze (PSCHORR, *B.* **39**, 3119). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218° (korr.). — Läßt sich durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferpulver in 8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 451) überführen.

α-Phenyl-β-[6-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1830). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Toluol, schwerer in Benzol oder Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Läßt sich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure in 6.7-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyril (Syst. No. 3164) überführen.

[Formel: $CH_3\cdot O$ und $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NH_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$]

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. *Aminoderivate der β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-o-tolyl-acrylsäure* $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 449).

β-[2-Amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-α-o-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-o-tolyl-zimtsäure $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-o-tolyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3109). — Gelbliche Prismen (aus heißem Alkohol). F: 192° (korr.). Löslich in 5 Tln. Alkohol. — Die diazotierte Lösung gibt beim Erwärmen mit Soda auf dem Wasserbade 5.6-Dimethoxy-4-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. X, S. 451).

[Formel: $CH_3\cdot O$, NH_2, CH_3; $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4$]

2. *Aminoderivat der β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-p-tolyl-acrylsäure* $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 449).

β-[2-Amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-α-p-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-p-tolyl-zimtsäure $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-p-tolyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3114). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 203° (korr.). — Die mit Amylnitrit diazotierte Lösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. X, S. 452).

[Formel: $CH_3\cdot O$, NH_2; $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$]

d) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenyl-carbinol-carbonsäure-(2)-dimethylamid $C_{28}H_{35}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′.4″-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-dimethylamid (S. 633) durch Oxydation mit Bleidioxyd und verd. Salzsäure in der Kälte; man macht mit Natronlauge alkalisch (FRITSCH, *A.* **329**, 79). — Rhomboeder (aus Benzol + Ligroin). F: 188°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Alkohol, schwerer löslich in Äther und Ligroin, schwer in Petroläther. — Die sauren Lösungen sind intensiv grün und färben Wolle ähnlich wie Brillantgrün.

[Formel: HO, $CO\cdot N(CH_3)_2$; $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4$–C–$C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$; C_6H_4; $N(CH_3)_2$]

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Aminoderivat der 1-Methyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4) $C_9H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_6(CH_3)(CO_2H)_2$.

5-Amino-1-methyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{13}H_{21}O_5N = H_2N \cdot C \lessgtr {C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \atop CH_2 - C(CH_3)(OH)} \gtr CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 5-Imino-1-methyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, Bd. X, S. 1014.

2. Aminoderivat der 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_5(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{14}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)C < {CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \text{———————} C(NH_2)} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 6-Imino-2.4-dimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Bd. X, S. 1015.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_5$.

1. ***Aminoderivat der 2.3.4-Trioxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 464).

6-Amino-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methyleter $C_{11}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 467) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, GOLDSTEIN, *A.* **351**, 168). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 93—98°. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff 5.6.7-Trimethoxy-2.4-dioxo-chinazolin-tetrahydrid (Syst. No. 3638).

$CO_2 \cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$

2. ***Aminoderivate der 3.4.5-Trioxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 470).

2-Amino-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure $C_{13}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von 2-Nitro-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 491) in verd. Alkohol mit Zinn und Salzsäure (SCHIFFER, *B.* **25**, 727). — F: 111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

CO_2H; $\cdot NH_2$; $C_2H_5 \cdot O \cdot$; $\cdot O \cdot C_2H_5$; $O \cdot C_2H_5$

2-Amino-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 491) mit Zinn und Salzsäure (HAMBURG, *M.* **19**, 600). — Krystalltafeln (aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Ligroin). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **19**, 602; *Z. Kr.* **40**, 628; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 511). F: 41°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (H.). — $C_{11}H_{15}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Methylalkohol). Rhombisch bipyramidal (v. L.). F: 167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz (H.).

2-Amino-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Aminogallussäure-äthylester $C_9H_{11}O_5N = (HO)_3C_6H(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dinitrogallussäure-äthylester (Bd. X, S. 492) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben Diaminogallussäure-äthylester (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 76). — $C_9H_{11}O_5N + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 210° (Zers.). Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure gefällt. Leicht löslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

2.6-Diamino-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Diamino-gallussäure-äthylester $C_9H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $C_9H_{12}O_5N_2 + 2\,HCl$. Krystallinisches Pulver. F: 197° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird sofort blau und scheidet beim Stehen blaue Flocken ab; säuert man die wäßr. Lösung mit Salzsäure an, so geht die blaue Farbe in rosa über; die Farbe der wäßr. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiver, durch einen Überschuß aber zerstört; die alkoh. Lösung färbt sich schnell rosarot (P., Sh., *Soc.* **81**, 78).

(Formel: Benzolring mit $CO_2 \cdot C_2H_5$; H_2N, NH_2; HO, OH; OH)

3. ***Aminoderivat der Cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_6O_5 = HO \cdot C_5H_3(CO_2H)_2$.

5-Anilino-cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester $C_{17}H_{19}O_5N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ HO \cdot C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \!\!> CH_2$ ist desmotrop mit 4-Phenylimino-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Bd. XII, S. 538.

c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_5$.

1. ***Aminoderivat der 2-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 501).

5-Amino-2-oxy-isophthalsäure $C_8H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 5-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 840) in 5—10 Tln. konz. Schwefelsäure (Gattermann, *B.* **26**, 1852). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser).

(Formel: Benzolring mit CO_2H; OH; H_2N, CO_2H)

2. ***Aminoderivate der 5-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 504).

2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure $C_8H_9O_5N_3$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) (S. 672) mit Zinnchlorür (Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1796).

2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure-amid-nitril, 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzamid $C_8H_9O_2N_5$, Formel II. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der Isopurpursäure

I. (Benzolring mit CO_2H; H_2N, NH_2; HO, CO_2H; NH_2) II. (Benzolring mit $CO \cdot NH_2$; H_2N, NH_2; HO, CN; NH_2) III. (Benzolring mit $N:N \cdot NH \cdot CO$; NO_2; HO, CN; NO_2)

(Syst. No. 1939) mit Natriumnitrit und Salzsäure und trägt die entstandene Verbindung der Formel III (Syst. No. 3944) (vgl. Fierz, Brütsch, *Helv. chim. acta* **4** [1921], 377) in Form eines Alkalisalzes in eine mäßig erwärmte Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure ein (Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1792). — Nadeln. Färbt sich an der Luft leicht rot. Leicht löslich in Alkalien. — Das salzsaure Salz wird von Wasser zerlegt. Beim Kochen in Pottaschelösung mit Braunstein entsteht 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril (S. 672).

2.4.6-Tris-acetamino-5-acetoxy-isophthalsäure $C_{16}H_{17}O_9N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1797). — F: 208°.

2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-isophthalsäure-mononitril, 2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure $C_{14}H_{14}O_6N_4 = HO \cdot C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril (S. 672) mit Zinnchlorür und Salzsäure und behandelt die entstandene (nicht näher beschriebene) 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure mit Acetanhydrid + Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür (N., P., *B.* **33**, 1794).

3. ***Aminoderivat der Oxyterephthalsäure*** $C_8H_6O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 505).

5-Amino-2-oxy-terephthalsäure $C_8H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) in 5—10 Tln. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **26**, 1851). — Orangegelbe Kryställchen. In heißem Wasser fast farblos löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung.

CO_2H / $\cdot OH$ / $H_2N\cdot$ / CO_2H

2. Aminoderivate der α-Oxy-phenylmalonsäure (Phenyltartronsäure) $C_9H_8O_5 = C_6H_5\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 510).

2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyltartronsäure-diäthylester $C_{19}H_{18}O_{11}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man gibt zu festem 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester (Bd. X, S. 510) überschüssiges Anilin und läßt das Gemisch einige Minuten stehen (JACKSON, BENTLEY, *Am.* **14**, 347).

Existiert in zwei Formen. Orangerote, bei 143° schmelzende Prismen oder gelbe, bei ca. 122° schmelzende Nadeln. Die orangerote Form wird erhalten, wenn man den rohen Ester aus alkoh. Lösung bei 50—70° auskrystallisieren läßt; sie ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, kaltem Alkohol, schwer in kaltem Benzol, kaltem Eisessig, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Die gelbe Form wird gewonnen durch Lösen des rohen Esters in Eisessig und darauffolgendes Fällen der Lösung mit Wasser; sie ist in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die orangerote Form. Durch langsames Erhitzen auf 100°, durch Kochen mit Wasser oder durch Umkrystallisieren aus Alkohol bei 50—70° wird die gelbe Form in die orangerote umgewandelt.

$Na_2C_{19}H_{16}O_{11}N_4$. Dunkelbraune amorphe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol. — $KC_{19}H_{17}O_{11}N_4$. Braunschwarz, amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol.

Nitrit $C_{19}H_{17}O_{12}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot C(O\cdot NO)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man übergießt ein Gemisch aus dem Nitrit des 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters (Bd. X, S. 510) und Äther mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* **14**, 342). — Rote Rhomboeder (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform.

4-Amino-phenyltartronsäure $C_9H_9O_5N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Syst. No. 3775), erhältlich aus Alloxan und Anilin, durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Krystallinisch. Färbt sich von 150° an dunkel, zersetzt sich bei 215—220°; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (B. & S., D. R. P. 112174). — Das Monokaliumsalz gibt mit Braunstein unter Entwicklung von Kohlendioxyd 4-Amino-phenylglyoxylsäure (S. 651) (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). Beim Erhitzen von 4-Amino-phenyltartronsäure mit Arylaminen und deren salzsauren Salzen in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen Triphenylmethanfarbstoffe (B. & S., D. R. P. 120465; *C.* **1901** I, 1129).

4-Methylamino-phenyltartronsäure $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und Methylanilin erhältlichen Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nädelchen oder Prismen. Färbt sich bei 120° gelb, sintert bei 140°, zersetzt sich bei ca. 180°.

4-Dimethylamino-phenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Analog der der 4-Amino-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Prismen. Zersetzt sich bei 109—110°.

4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester $C_{13}H_{17}O_5N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Dimethylanilin in Eisessig bei 100° (GUYOT, MICHEL, *C. r.* **148**, 230). — Prismen. F: 115°. — Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester (S. 569).

4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester $C_{15}H_{21}O_5N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Eisessig bei 100° (G., M., *C. r.* **148**, 230). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 76,5°.

4-Äthylamino-phenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung $OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3775) durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Sintert bei 125° und zersetzt sich gegen 163°.

4-Diäthylamino-phenyltartronsäure $C_{13}H_{17}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Analog der der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nädelchen. Zersetzt sich bei 107—108°.

4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester $C_{15}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Diäthylanilin in Eisessig bei 100° (GUYOT, MICHEL, *C. r.* **148**, 230). — Nadeln. F: 103°.

4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester $C_{17}H_{25}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Diäthylanilin in Eisessig bei 100° (G., M., *C. r.* **148**, 230). — Prismen. F: 45°.

4-Anilino-phenyltartronsäure $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und Diphenylamin erhältlichen Verbindung $OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3775) durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 125—127°.

4-Benzylamino-phenyltartronsäure $C_{16}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und Benzylanilin erhältlichen Verbindung $OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3775) und Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Pulver. Schmilzt bei 137° unter Aufschäumen.

N.N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenyltartronsäure] $C_{20}H_{20}O_{10}N_2 = [-CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 543) erhältlichen Verbindung $\left[OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2-\right]_2$ (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Kugelige Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen auf 300° dunkelbraun, zersetzt sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

2-Chlor-4-amino-phenyltartronsäure $C_9H_8O_5NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und 3-Chlor-anilin erhältlichen Verbindung $OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$ (Syst. No. 3775) und Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 198—199°.

3. Aminoderivat der α-Oxy-m-tolylmalonsäure (m-Tolyltartronsäure) $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

4-Amino-3-methyl-phenyltartronsäure $C_{10}H_{11}O_5N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus der aus Alloxan und o-Toluidin erhältlichen Verbindung $OC<_{NH\cdot CO}^{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$ (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Zersetzt sich bei 194—195°.

d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_5$.

1. ***Aminoderivat der β-[4-Oxy-phenyl]-α.α'-diäthyliden-glutarsäure*** $C_{15}H_{16}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[C(CO_2H):CH\cdot CH_3]_2$.

β-[4-Methoxy-phenyl]-α.α'-bis-[α-amino-äthyliden]-glutarsäure-dinitril, Anisal-bis-[amino-crotonsäure-nitril] $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C(CN):C(NH_2)\cdot CH_3]_2$ ist desmotrop mit Anisal-bis-[imino-buttersäure-nitril] $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CN)\cdot C(:NH)\cdot CH_3]_2$, Bd X, S. 1039.

2. ***Aminoderivat der β-Phenyl-α-äthyliden-α'-[α-oxy-äthyliden]-glutarsäure*** $C_{15}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2H):C(OH)\cdot CH_3$.

β-Phenyl-α-[α-anilino-äthyliden]-α'-[α-oxy-äthyliden]-glutarsäure-diäthylester $C_{25}H_{29}O_5N = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-Phenyl-α-[α-phenylimino-äthyl]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XII, S. 538.

3. ***Aminoderivat der 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{16}O_5 = HO\cdot C_6H_5(C_6H_5)(CH_3)(CO_2H)_2$.

5-Amino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{19}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\C(CO_2\cdot C_2H_5)=\!=\!=C(NH_2)\end{matrix}>CH_2$ ist desmotrop mit 5-Imino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, Bd. X, S. 1026.

e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Aminoderivat der 4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') (4-Oxy-diphensäure) $C_{14}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 527).

6'-Amino-4-oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 6'-Amino-4-oxy-diphensäure[1] $C_{14}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen der wäßr. Lösung des aus 5 g 4.6'-Diamino-diphensäure (S. 567), 50 ccm $15^0/_0$iger Salzsäure und 2,6 g Natriumnitrit erhaltenen Diazoniumchlorids (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3773). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 312—313° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkalilauge mit roter Farbe löslich. — Silbersalz. Fleischfarbener Niederschlag.

[Formel: HO_2C, CO_2H, $\cdot OH$, H_2N]

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***Aminoderivate der α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. X, S. 527).

α-[2-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-4-oxy-3-methoxy-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (2'-Nitro-2.3'-dimethoxy-4'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **33**, 179). — Gelbe spröde Masse, die bei 60° sintert und gegen 90° schmilzt. — Geht durch mehrstündiges Kochen mit Toluol in 7-Oxy-8-methoxy-3-[2-methoxy-phenyl]-carbostyril (Syst. No. 3176) über.

[Formel: $CH_3\cdot O$, NH_2, $O\cdot CH_3$; $HO\cdot C_6H_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4$]

α-[2-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{19}O_5N = H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 527) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, BUSCH, *B.* **40**, 2002). — Gelbliche Rhomboeder (aus Alkohol). Sintert bei 180°, schmilzt bei 189—190° (korr.). — Liefert eine Diazoverbindung, aus der bei der Zersetzung mit Kupferpulver 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) entsteht.

α-[5-Brom-2-methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{18}O_5NBr = H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3502). — Gelbe Flocken (aus Ammoniak durch Eisessig). — Läßt sich durch Erwärmen ihrer Diazoverbindung in 5-Brom-3.4.8-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 532) überführen.

2. ***Aminoderivate der α-[4-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. X, S. 528).

α-[4-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3-oxy-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-oxy-4-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (2'-Nitro-4.4'-dimethoxy-

[Formel: HO, NH_2; $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$]

[1] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455** [1927], 281 und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

3'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4408). — Nadeln (aus Wasser). F: 150—152°. Färbt sich in feuchtem Zustande oder in neutralen Lösungen rasch braun. — Geht durch Diazotieren und Behandlung der Diazoverbindung mit Alkalilauge in 4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) über.

α-[4-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{19}O_5N = H_2N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH: C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat + Ammoniak (P., S., ST., *B.* **35**, 4405). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Ligroin), Tafeln (aus Alkohol). F: 176—177° (korr.). Löslich in ca. 3 Tln. siedendem absolutem, bezw. in ca. 20 Tln. siedendem 40%igem Alkohol; leicht löslich in Benzol, Chloroform, sehr wenig in Äther, Ligroin, Wasser. Geht partiell schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, vollständig durch Erwärmen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure in 7.8-Dimethoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-carbostyril (Syst. No. 3176) über. Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der entstandenen Diazoverbindung in 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) überführen.

3. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_3C_{15}H_{10} \cdot CO_2H$.

Colchicinsäure $C_{16}H_{15}O_5N = H_2N \cdot C_{15}H_9(OH)_3 \cdot CO_2H$ und Colchicin sowie Derivate s. Syst. No. 4780.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$.

1. *Aminoderivate der 3.4-Dioxy-phthalsäure* $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 543).

6-Amino-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Amino-hemipinsäure[1] $C_{10}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des Bariumsalzes der Anhydro-6-amino-hemipinsäure $(CH_3 \cdot O)_2C_6H(CO_2H) \langle {}^{CH}_{N} \rangle O$ (Syst. No. 4329) mit überschüssigem Barytwasser (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 365). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 6-Nitro-hemipinsäure (Bd. X, S. 549) mit Ferrosulfat und Natronlauge (GRÜNE, *B.* **19**, 2305). — Die freie Aminohemipinsäure ist sehr unbeständig; ihre wäßr. Lösung ist gelb und fluoresciert grün; sie zersetzt sich beim Abdampfen; reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLINGsche Lösung in der Wärme (G.). Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2201) (G.). — $Na_2C_{10}H_9O_6N + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (G.). — $CuC_{10}H_9O_6N + 7H_2O$. Grüner schleimiger Niederschlag, der aus einer heißen Kupfervitriollösung in grünen Nadeln krystallisiert. Wird bei 100—110° wasserfrei unter Bräunung (G.). — $BaC_{10}H_9O_6N$. Goldglänzende Flitter (G.). Unlöslich in Wasser (P.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $H_2N\cdot$, $\cdot CO_2H$, $\cdot O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, Ring —CO—O—N_2]

6-Acetamino-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Acetamino-hemipinsäure $C_{12}H_{13}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NH \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt 6-amino-hemipinsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat einige Minuten zum Sieden, versetzt nach dem Erkalten mit viel Wasser und erwärmt die abgeschiedene Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4329) kurze Zeit mit Alkali; die alkalische Lösung liefert beim Ansäuern 6-Acetamino-hemipinsäure (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2920). — Nadeln mit 1 H_2O. Wird bei 150° gelb und schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die Lösungen fluorescieren nicht. — Wird bei längerem Erhitzen auf 125° wieder zu der Verbindung der vorstehenden Formel anhydrisiert.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, $-CO \cdot O$, $-N{=}C \cdot CH_3$]

2. *Aminoderivate der 2.5-Dioxy-terephthalsäure* $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 554).

---

[1] Bezifferung der vom Namen „Hemipinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 543.

3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester, 3.6-Diamino-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{16}O_6N_2$, nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von mit Alkohol übergossenem 3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 672) mit Zinn und Salzsäure; man zerlegt das auskrystallisierte Hydrochlorid durch Natriumäthylat (BÖNIGER, *B.* **21**, 1762). — Rote Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sehr unbeständig, oxydiert sich sehr leicht, momentan beim Schütteln der alkal. Lösung mit Luft zu 3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester. — $C_{12}H_{16}O_6N_2+2HCl$. Citronengelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{12}H_{16}O_6N_2+SnCl_4+2H_2O$. Gelbe Nadeln.

[Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot C_2H_5$ (oben), $H_2N\cdot$, $\cdot OH$, $HO\cdot$, $\cdot NH_2$, $CO_2\cdot C_2H_5$ (unten)]

3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{16}H_{20}O_8N_2 = (HO)_2C_6(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BÖNIGER, *B.* **21**, 1764). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Natronlauge.

3.6-Bis-acetamino-2.5-diacetoxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{24}O_{10}N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters oder aus dem 3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester bei längerem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BÖNIGER, *B.* **21**, 1764). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 206°. Löst sich in Natronlauge, dabei aber in 3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester übergehend.

3. ***Aminoderivat der 2.6-Dioxy-terephthalsäure (β-Resodicarbonsäure)*** $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 550; vgl. Berichtigung dazu in Bd. XII, S. 1436).

5-Nitro-3-amino-2.6-dioxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4), 5-Nitro-3-amino-2.6-dioxy-4-cyan-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_9O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-4-cyan-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1939) in konz. Schwefelsäure (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **38**, 3541). — Gelbe oder braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — $NH_4C_{10}H_8O_6N_3$. Rote Nadeln.

[Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot C_2H_5$ (oben), $HO\cdot$, $\cdot OH$, $O_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, CN (unten)]

2. Aminoderivate der 3.α-Dioxy-phenylmalonsäure (3-Oxy-phenyltartronsäure) $C_9H_8O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure $C_{10}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $OC\!<\!{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\!>\!C(OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$ (Syst. No. 3775), erhalten aus o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und Alloxan (Syst. No. 3627), und Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Prismen. Färbt sich bei 150° gelb und zersetzt sich bei 187—188°.

[Formel: $H_2N\cdot$ Benzolring $\cdot C(OH)(CO_2H)_2$, mit $CH_3\cdot O$ oben]

4-Amino-3-äthoxy-phenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_6N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Analog der der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nädelchen. Färbt sich bei 140° gelb und zersetzt sich bei 175° (B. & S., D. R. P. 112174).

4-Methylamino-3-methoxy-phenyltartronsäure $C_{11}H_{13}O_6N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Analog derjenigen der 4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* **1900** II, 790; **1901** I, 1127). — Nadeln. Färbt sich bei 120° gelb und zersetzt sich bei 135°.

5. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.

5-Amino-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, Amino-phloroglucindicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitro-phloroglucindicarbonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 578) in Alkohol mit Zink und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4183). — Kaum gefärbte Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Äther, heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Petroläther, sehr wenig in Wasser. Leicht löslich in Alkali, gibt beim Erwärmen damit Ammoniak ab. — $C_{12}H_{15}O_7N+HCl$. Nadeln. Schmilzt gegen 209° (korr.) unter Zersetzung; löslich in etwa 160 Tln. heißem Alkohol.

[Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot C_2H_5$ (oben), $HO\cdot$, $\cdot OH$, $NH_2\cdot$, $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, OH (unten)]

6. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.

δ-Anisalamino-β.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-butan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-α.γ-diäthylester-α.γ-dinitril, δ-Anisalamino-β.δ-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-dicyan-butan-α.γ-dicarbonsäure-diäthylester $C_{34}H_{35}O_7N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anishydramid (Bd. VIII, S. 75) und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Beccari, *C.* **1902** II, 740). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 174° unter Ammoniakentwicklung. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther, leicht in Benzol.

M. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$.

5-p-Toluidino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH\text{———}CO\end{matrix}\!\!>\!\!CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 5-p-Tolylimino-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester, Dimethyldihydroresorcylsäure-methylester-mono-p-tolylimid Bd. XII, S. 971.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. **Aminoderivate der Campheryliden-(3)-essigsäure** $C_{12}H_{16}O_3 = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Bd. X, S. 653).

Amino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Camphoformenamincarbonsäure" $C_{12}H_{17}O_3N = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH_2)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. ihr **Amid** sind desmotrop mit Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 798, bezw. deren Amid, Bd. X, S. 800.

Methylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Methylcamphoformenamincarbonsäure" $C_{13}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. ihr **Methylamid** sind desmotrop mit Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 798, bezw. deren Methylamid, Bd. X, S. 801.

Äthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Äthylcamphoformenamincarbonsäure" $C_{14}H_{21}O_3N = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. ihr **Äthylamid** sind desmotrop mit Äthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 799, bezw. deren Äthylamid, Bd. X, S. 801.

Anilino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Phenylcamphoformenamincarbonsäure" $C_{18}H_{21}O_3N = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. ihr Äthylester und ihr Anilid sind desmotrop mit Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. deren Äthylester und Anilid, Bd. XII, S. 526, 527.

m-Toluidino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „m-Tolylcamphoformenamincarbonsäure" $C_{19}H_{23}O_3N = C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$ ist desmotrop mit m-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 868.

p - Toluidino - [campheryliden - (3)] - essigsäure, „p - Tolylcamphoformenamincarbonsäure“ $C_{19}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit p-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 971.

Benzylamino - [campheryliden - (3)] - essigsäure, „Benzylcamphoformenamincarbonsäure“ $C_{19}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit Benzylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1066.

α-Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „α-Naphthylcamphoformenamincarbonsäure“ $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit α-Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1250.

β-Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „β-Naphthylcamphoformenamincarbonsäure“ $C_{22}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit β-Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1303.

[4-Oxy-anilino]-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „p-Oxyphenylcamphoformenamincarbonsäure“ $C_{18}H_{21}O_4N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit [4-Oxy-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XIII, S. 497.

Benzamidino - [campheryliden - (3)] - essigsäure $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(CO_2H)\cdot NH\cdot C(C_6H_5):NH\end{smallmatrix} + H_2O$ (?). Diese Formel entspricht einer desmotropen Form des Benzamidinderivats der Campheroxalsäure, Bd. X, S. 799.

Ureido - [campheryliden - (3)] - essigsäure, „Aminoformyl - camphoformenamincarbonsäure“ $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit Aminoformylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 799.

[4′-Amino-diphenylyl-(4)-amino]-[campheryliden-(3)]-essigsäure $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ | \\ C:C(NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit [4′-Amino-diphenylyl-(4)-imino]-[campheryl-(3)]-essigsäure (Benzidinderivat der Campheroxalsäure), Bd. XIII, S. 232.

2. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_{15}H_{22}O_3$.

Aminoderivat, hergestellt aus Santonsäureäthylester - monoxim $C_{17}H_{27}O_3N = H_2N\cdot C_{12}H_{16}O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 15 g Santonsäureäthylester-monoxim (Bd. X, S. 810), 1 l Alkohol, 2 l Wasser und 100 ccm 60%iger Essigsäure auf 70—80° und trägt dann je 400 g 5%iges Natriumamalgam und 100 ccm Essigsäure ein, bis 5 kg des Amalgams verbraucht sind; man verdunstet die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck, behandelt den Rückstand mit Wasser, übersättigt die abfiltrierte wäßr. Lösung mit festem Natriumcarbonat und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung gibt an sehr verd. Salzsäure den Aminosäureester ab (FRANCESCONI, *G.* **22** I, 191). — Tafeln (aus Äther). F: 140—141°. Sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +131,34° (in absol. Alkohol; 0,5282 g in 25 ccm des Lösungsmittels). Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch. — Durch Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung und Behandeln des ausgeschiedenen Öles mit alkoh. Barytlösung erhält man Hyposantonsäure (Bd. X, S. 724).

[1]) Zur Frage der Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten über die Konstitution des Santonins von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; CLEMO, HAWORTH, *Soc.* **1930**, 2579; und von RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1117.

c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$.

1. *Aminoderivate der Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure)* $C_8H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 654).

2-Amino-benzoylameisensäure, 2-Amino-phenylglyoxylsäure, Isatinsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isatinsäure" abgeleiteten Namen. *B.* Salze der Isatinsäure entstehen beim Behandeln von 2-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 664) mit Ferrosulfat in überschüssigem Alkali (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **12**, 353), durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäureamid (Bd. X, S. 859) in n-Natronlauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 1000), beim Erwärmen von Anthroxansäure $C_6H_4<\overset{C-CO_2H}{\underset{N}{|}}>O$ (Syst. No. 4308) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* **16**, 2224), beim Erhitzen von Isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* [1] **24**, 13; LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 376). Man isoliert die Isatinsäure durch Zerlegen ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der filtrierten Lösung im Vakuum (E.). — Die Säure bildet ein weißes, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst (E.). Elektrische Leitfähigkeit: DEUSSEN, HELLER, NÖTZEL, *B.* **40**, 1303. — Die freie Säure ist sehr unbeständig; ihre wäßr. Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Ferrosulfat einen charakteristischen rotbraunen, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag (HELLER, *B.* **40**, 1300). Durch Verdampfen einer Lösung von isatinsaurem Ammonium, hergestellt durch Umsetzung von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat, bis zur Sirupkonsistenz erhält man Isatin-[(2-amino-α-oxy-α-aminoformyl-benzyl)-imid-(3)] $C_6H_4<\overset{C=N-C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}{\underset{NH}{}}>CO$ (Isamid, Amasatin; Syst. No. 3206) (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 116; vgl. L., *A. ch.* [3] **3**, 488; *J. pr.* [1] **25**, 460; REISSERT, HOPPMANN, *B.* **57** [1924], 975). Bei der Einw. von Methyljodid auf in Äther suspendiertes isatinsaures Silber wurden Isatin und N-Methyl-isatin (Syst. No. 3206) erhalten (HELLER, *B.* **40**, 1299). Isatinsäure liefert bei der Kondensation mit Acetaldoxim (Bd. I, S. 608) in starker Kalilauge Chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3257) neben dem — nicht näher beschriebenen — Oxim der Isatinsäure (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **66**, 263). Kondensiert sich in alkal. Lösung mit Aceton zu 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258), mit Methyläthylketon zu 2.3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3259) (PF., *J. pr.* [2] **56**, 314); analog verläuft die Reaktion mit Acetophenon, Desoxybenzoin, Brenztraubensäure und Acetessigsäure (PF., *J. pr.* [2] **38**, 582; **56**, 283). Die Kondensation mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) führt zu 2-Methyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3290) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 504). — $NaC_8H_6O_3N$. Krystalle (HE.). — Kaliumsalz. Farblose Prismen (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol (E.). — $AgC_8H_6O_3N + \frac{1}{2}H_2O$ (L., *A. ch.* [3] **3**, 377). Gelbe Prismen oder Blättchen (E.). Löslich in Wasser (L., *A. ch.* [3] **3**, 377). — $Ba(C_8H_6O_3N)_2$ (bei 150°). Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (L., *A. ch.* [3] **3**, 376; vgl. E.). — $Hg(C_8H_6O_3N)_2 + 2H_2O = Hg(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H)_2 + 2H_2O$ (PETERS, *B.* **40**, 238). *B.* Man löst 1 g Isatinquecksilber (Syst. No. 3206) in einer Lösung von 0,5 g Ätzkali, filtriert und neutralisiert mit 4,4 g 10%iger Schwefelsäure (PE.). Weiße bis hellgraue Blätter. Sehr hygroskopisch. Löslich in Pyridin mit gelber Farbe, in verd. Mineralsäuren und Essigsäure mit gelber, bald orange werdender, in kalter Natronlauge, Ammoniak- und Natriumcarbonat-Lösung mit schwachgelber Farbe. Verliert beim Erhitzen auf 100° Krystallwasser und färbt sich dabei hellrot; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung von Isatin. — $HgC_8H_5O_3N = C_6H_4<\overset{CO \cdot CO}{\underset{NH \cdot Hg}{}}>O$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung der vorangehenden Verbindung (PE.). Dunkelbraunes Pulver.

2-Äthylamino-phenylglyoxylsäure, N-Äthyl-isatinsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Salze der Säure entstehen beim Behandeln von N-Äthyl-isatin (Syst. No. 3206) mit Alkalilauge oder Barytwasser (BAEYER, *B.* **16**, 2194), sowie beim Behandeln von 3.3-Dichlor-1-äthyl-oxindol $C_6H_4<\overset{CCl_2}{\underset{N(C_2H_5)}{}}>CO$ oder 3.3-Dibrom-1-äthyl-oxindol (Syst. No. 3183) mit Natronlauge (MICHAELIS, *B.* **30**, 2813). — Die Säure existiert nicht im freien Zustande; beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort N-Äthyl-isatin aus (B.). — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (M.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Gelbe Nadeln (B.).

2-Propylamino-phenylglyoxylsäure, N-Propyl-isatinsäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von N-Propyl-isatin (Syst. No. 3206) oder von 3.3-Dichlor-1-propyl-oxindol oder 3.3-Dibrom-1-propyl-oxindol (Syst. No. 3183) mit Barytwasser (MICHAELIS, *B.* **30**, 2816). — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Gelbe Nadeln. Geht beim Behandeln mit verd. Salzsäure sofort wieder in N-Propyl-isatin über.

2-Acetamino-phenylglyoxylsäure, N-Acetyl-isatinsäure $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von N-Acetyl-isatin (Syst. No. 3206) in verdünnter kalter Natronlauge und sofortiges Fällen der Lösung mit verd. Schwefelsäure (SUIDA, *B.* **11**, 586; CAMPS, *Ar.* **237**, 687). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol (S.). — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Isatin ab (S.). Wird in essigsaurer Lösung von Natriumamalgam zu 2-Acetamino-mandelsäure (S. 600) reduziert (S.). Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3340), neben etwas Isatinsäure (C.). — Das Silbersalz und das Bleisalz sind weiße Niederschläge (S.).

2-Benzamino-phenylglyoxylsäure, N-Benzoyl-isatinsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 1-Benzoyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3062) mit 2,5 Tln. Kaliumpermanganat und 50 Tln. Wasser (SCHOTTEN, *B.* **24**, 773). Beim Schütteln einer alkal. Lösung von isatinsaurem Natrium mit Benzoylchlorid (SCH.). — Schwachgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 188° unter Wasserabgabe und Übergang in N-Benzoyl-isatin (Syst. No. 3206). — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2 + aq$. Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser.

2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure, N-Anilinoformyl-isatinsäure bezw. **3-Phenyl-4-oxy-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)** $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(OH)(CO_2H)—N \cdot C_6H_5 \atop NH——————CO} \rangle$. Zur Konstitution vgl. REISSERT, SCHAAF, *B.* **59** [1926], 2496. — *B.* Bei gelindem Erwärmen von N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) mit verd. Kalilauge; man fällt die Lösung mit mäßig verd. Salzsäure (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 285). — Krystalle. Schmilzt bei 170—180°, dabei in Wasser und N-Anilinoformyl-isatin zerfallend; wenig löslich in Wasser (G.). — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol 3-Phenyl-4-äthoxy-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3635); analog verläuft die Reaktion mit Methylalkohol (G.; R., SCH.).

2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-imid, N-Anilinoformyl-isatinsäure-imid bezw. **3-Phenyl-4-amino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)** [1]) $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(NH_2)(CO_2H)—N \cdot C_6H_5 \atop NH——————CO} \rangle$. *B.* Bei längerem Erwärmen von N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) mit alkoh. Ammoniak (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 229° unter Gasentwicklung; schwer löslich in Alkohol; löst sich in verd. Natronlauge. — Liefert, mit Eisessig angerührt, beim Einleiten von salpetriger Säure eine krystallisierte Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_2$, die bei 270° noch nicht schmilzt und gegen konz. Natronlauge indifferent ist.

2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-äthylimid, N-Anilinoformyl-isatinsäure-äthylimid bezw. **3-Phenyl-4-äthylamino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)** [1]) $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(NH \cdot C_2H_5)(CO_2H)—N \cdot C_6H_5 \atop NH——————CO} \rangle$. *B.* Bei der Einw. einer 33%igen alkoh. Äthylaminlösung auf N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) (G., *J. pr.* [2] **32**, 290). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in Alkalien.

2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-oxim, N-Anilinoformyl-isatinsäure-oxim bezw. **3-Phenyl-4-hydroxylamino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)** [1]) $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(NH \cdot OH)(CO_2H)—N \cdot C_6H_5 \atop NH——————CO} \rangle$. *B.* Aus N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) und salzsaurem Hydroxylamin (G., *J. pr.* [2] **32**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°.

2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, N-Anilinoformyl-isatinsäure-phenylhydrazon bezw. **3-Phenyl-4-[ω-phenyl-hydrazino]-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)** $C_{21}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)(CO_2H)—N \cdot C_6H_5 \atop NH——————CO} \rangle$ s. Syst. No. 2065.

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von REISSERT.

5-Chlor-2-amino-phenylglyoxylsäure, 5-Chlor-isatinsäure $C_8H_6O_3NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen von 5-Chlor-isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 339; **24**, 5). — Die freie Säure läßt sich nicht isolieren; bei Abscheidung aus ihren Salzen zerfällt sie schon in der Kälte in 5-Chlor-isatin und Wasser (E.). Beim Verdampfen einer Lösung von 5-chlor-isatinsaurem Ammonium, hergestellt durch Umsetzung von chlorisatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat, bis zur Sirupkonsistenz erhält man 5-Chlor-isatin-[(5-chlor-2-amino-α-oxy-α-aminoformyl-benzyl)-imid-(3)] (Dichlorisamid; Syst. No. 3206) (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 119; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* **57** [1924], 975). — $KC_8H_5O_3NCl$. Blaßgelbe Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol) (E., *J. pr.* [1] **19**, 340). — $AgC_8H_5O_3NCl$. Nadeln (aus Wasser) (E.; vgl. L., *A. ch.* [3] **3**, 380). — $Ba(C_8H_5O_3NCl)_2 + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. Verliert bei 160° das Krystallwasser (E.). — $Ba(C_8H_5O_3NCl)_2 + 3H_2O$. Tiefgoldgelbe Blätter. Verliert bei 100° Krystallwasser und ist bei 150—160° wasserfrei (E.). — $Pb(C_8H_5O_3NCl)_2 + 2H_2O$. Scharlachrote Körner (E.).

3.5-Dichlor-2-amino-phenylglyoxylsäure, 3.5-Dichlor-isatinsäure $C_8H_5O_3NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. VILLIGER, *B.* **42**, 3534. — *B.* Durch Auflösen von 3.5-Dichlor-isatin (Syst. No. 3206) in heißer Kalilauge; man fällt mit Salzsäure (ERDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 348; **24**, 9). — Gelbes Pulver. Ziemlich löslich in Wasser (E.). Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser auf 60° in 3.5-Dichlor-isatin und Wasser (E.). Durch Abdampfen einer Lösung des 3.5-dichlor-isatinsauren Ammoniums, hergestellt durch Umsetzung von dichlorisatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat, erhält man 5.7-Dichlor-isatin-[(3.5-dichlor-2-amino-α-oxy-α-aminoformyl-benzyl)-imid-(3)] (Tetrachlorisamid; Syst. No. 3206) (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 120; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* **57** [1924], 975). — $KC_8H_4O_3NCl_2 + H_2O$. Blaßgelbe metallglänzende Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol (E.). — $Cu(C_8H_4O_3NCl_2)_2$. Karmoisinrotes Krystallpulver (E.). — $AgC_8H_4O_3NCl_2$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser) (E.). — $Ba(C_8H_4O_3NCl_2)_2 + 2H_2O$. Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (E., *J. pr.* [1] **19**, 351).

5-Brom-2-amino-phenylglyoxylsäure, 5-Brom-isatinsäure $C_8H_6O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen von 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206) mit Alkalilauge (GERICKE, *J. pr.* [1] **95**, 180, 257; *Z.* **1865**, 591). — Die freie Säure zerfällt bei Isolierungsversuchen sofort in 5-Brom-isatin und Wasser (G.). Beim Eindampfen einer Lösung von 5-brom-isatinsaurem Ammonium, dargestellt durch Umsetzung von bromisatinsaurem Barium mit Ammoniumcarbonat, bis zur zähen Teigkonsistenz erhält man 5-Brom-isatin-[(5-brom-2-amino-α-oxy-α-carboxy-benzyl)-imid-(3)] (Dibromisamsäure; Syst. No. 3206) (G.; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* **57** [1924], 975). — $NaC_8H_5O_3NBr$. Gelbliche Nadeln (G.). — $KC_8H_5O_3NBr$. Hellgelbe Warzen (aus Alkohol) (G.). — $Cu(C_8H_5O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Blutrote Körner (G.). — $AgC_8H_5O_3NBr$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (G.). — — $Ba(C_8H_5O_3NBr)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Prismen. Krystallisiert auch mit $1H_2O$ (oder $2H_2O$?) in dunkelgelben Tafeln und Nadeln (G.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (G.). — $Zn(C_8H_5O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Rote Krystallkörner (G.). — $Pb(C_8H_5O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Scharlachrotes Krystallpulver (G.).

3.5-Dibrom-2-amino-phenylglyoxylsäure, 3.5-Dibrom-isatinsäure $C_8H_5O_3NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Pulver; zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in 3.5-Dibrom-isatin und Wasser (E.). — $KC_8H_4O_3NBr_2 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* **15**, 2098).

Äthylester $C_{10}H_9O_3NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-dibrom-isatinsaurem Silber mit Äthyljodid (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* **15**, 2099). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen über die Schmelztemperatur 3.5-Dibrom-isatin. Wird von Alkalien und Säuren in der Wärme leicht verseift.

5-Nitro-2-acetamino-phenylglyoxylsäure, N-Acetyl-5-nitro-isatinsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2H$. Zur Formulierung vgl. RUPE, KERSTEN, *Helv. chim. Acta* **9** [1926], 579. — *B.* Beim Lösen von 1-Acetyl-5-nitro-isatin (Syst. No. 3206) in kalter verdünnter Kalilauge; man übersättigt mit Essigsäure und extrahiert mit Äther (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 546). — Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol (SCH., M.).

3-Amino-benzoylameisensäure, 3-Amino-phenylglyoxylsäure $C_8H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der 3-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 665) mit Ferrosulfat und Barytwasser auf dem Wasserbade; man scheidet die freie Säure durch Zusatz

von Salzsäure ab (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1946). — Prismen und Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung partiell bei 270—280°; ist bei 300° noch nicht ganz verflüssigt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Starke Säure; ihre Salze werden durch Essigsäure nicht zerlegt. — Gibt beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure eine intensiv dunkelrote Färbung, die in Blauviolett übergeht. — $AgC_8H_6O_3N$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_7O_3N + HCl$. Leicht lösliche Prismen.

4-Amino-benzoylameisensäure, 4-Amino-phenylglyoxylsäure $C_8H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der 4-Amino-phenyltartronsäure (S. 641) mit Braunstein in wäßr. Suspension (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Nädelchen oder braungelbe Lamellen (aus heißem Wasser). Bräunt sich gegen 170°, sintert gegen 190°, wird dann wieder hellgelb und zersetzt sich oberhalb 400°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten, sowie bei gelindem Erwärmen in verd. Säuren. — Liefert ein aus 75%igem Alkohol in gelben Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das sich bei 160° orangegelb färbt und bei 163—164° unter Zersetzung schmilzt.

4-Methylamino-phenylglyoxylsäure $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methylamino-phenyltartronsäure (S. 641) durch Oxydation (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Methylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ (Syst. No. 3775) in n-Kalilauge mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* **1901** I, 239). — Orangegelbe Prismen (aus Wasser). Sintert bei 140°, zersetzt sich bei 155—157° unter Aufschäumen; leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in kaltem Chloroform, Äther, Benzol (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Liefert ein in Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das bei 164° unter Zersetzung schmilzt (B. & S., D. R. P. 117021).

4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 541) auf dem Wasserbade; man verseift den Äthylester mit Barytwasser oder alkoh. Natronlauge (MICHLER, HANHARDT, *B.* **10**, 2081). Das Chlorid erhält man durch Zutröpfeln einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin zu einer eisgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid (Bd. II, S. 542) in Äther und 15-stdg. Stehenlassen der Mischung in der Kälte; man verseift das Chlorid durch Wasser unter Zusatz von Soda (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3489). 4-Dimethyl-amino-phenyl-glyoxylsäure entsteht ferner durch Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure (S. 641) mit Quecksilberoxyd in wäßr. Suspension (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). Bei der Oxydation von [4-Dimethyl-amino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester (S. 674) mit Cupriacetat in der Wärme (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 848). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Dimethylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 3775) in 2n-Kalilauge mit Bleidioxyd (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* **1901** I, 239). — Goldgelbe Blättchen (aus Methylalkohol, Eisessig oder Wasser). F: 186—187° (Zers.) (STAU., STO.), 187° (M., H.). Der Schmelzpunkt ändert sich bei längerem Aufbewahren (STAU., STO). Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Chloroform und Äther (M., H.). — Bei der Destillation im Vakuum bei 200°, beim Erhitzen mit Äther oder Petroläther im geschlossenen Rohr auf 200° oder mit Dimethylanilin auf 180° entsteht 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) (STAU., STO.). Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° in Kohlenoxyd und 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) gespalten (STAU., STO.). Beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht eine bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzende Verbindung [vielleicht das Anil der 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure]; bei längerem Erhitzen mit Anilin auf 180° bildet sich unter Kohlendioxydentwicklung [4-Dimethylamino-benzal]-anilin (S. 33) (STAU., STO.). Liefert ein Phenylhydrazinderivat, das bei 175° sintert und bei 181° schmilzt (B. & S., D. R. P. 117021). — $NaC_{10}H_{10}O_3N$ (bei ca. 150°). Farblose Nadeln (M., H.). — $Ba(C_{10}H_{10}O_3N)_2$ (bei ca. 150°). Farblose Blättchen (M., H.).

4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Hinzufügen von überschüssigem Methylalkohol zu einer äther. Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids (S. 652) (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3491). Entsteht auch aus [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester (S. 674) bei der Oxydation mit Cupriacetat bei gewöhnlicher Temperatur (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 848). — Hellgelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 108—109° (ST., ST.).

4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 4.4′-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylester (S. 630) beim Versetzen einer Lösung von 80 g Aluminiumchlorid in 150 g Äther mit einer Lösung von 30 g Oxalsäurediäthylester und 49 g Dimethylanilin in 150 g Äther (GUYOT, *C. r.* **144**, 1051, 1120; *Bl.* [4] **1**, 934, 938). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (MICHLER, HANHARDT, *B.* **10**, 2082; G.). Nicht unzersetzt destillierbar; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (M., H.). — Wird durch Barytwasser oder alkoh. Natronlauge zur entsprechenden Säure verseift (M., H.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° entsteht unter Kohlenoxydentwicklung 4-Dimethylamino-benzoesäure (G.). Geht durch Kondensation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Phosphoroxychlorid in 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäure-äthylester (S. 548) über (G.).

4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COCl$. *B.* s. im Artikel 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure. — Ist nur in Lösung bekannt (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3489). — Die äther. Lösung gibt mit Wasser 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure, mit Methylalkohol den entsprechenden Methylester, mit Anilin das entsprechende Anilid (STAU., STO.). Die aus 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid in Benzol hergestellte Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° unter Kohlenoxydabspaltung und Bildung von 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (S. 428) und etwas Krystallviolett (Bd. XIII, S. 756); die aus 4 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid in Benzol hergestellte Lösung liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade außer 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und Krystallviolett noch 4.4′-Bis-dimethylamino-benzil (S. 174) (STAU., STO.).

4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-anilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf eine äther. Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids (s. o.) unter Kühlung (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* **42**, 3490). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 158—159°. — Hydrochlorid. Nadeln.

4-Dimethylamino-α-phenylimino-phenylessigsäure-nitril, Anil des 4-Dimethylamino-benzoylcyanids, Phenyl-[μ-cyan-azomethin]-[4′-dimethylamino-phenyl] $C_{16}H_{15}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von 4-Dimethylamino-α-anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 477) mit Permanganat in Aceton (SACHS, LEWIN, *B.* **35**, 3572). — Orangegelbe Prismen (aus Ligroin). F: 121°. Sehr leicht löslich. — Färbt in essigsaurer Lösung Wolle grünlichgelb.

4-Dimethylamino-α-p-tolylimino-phenylessigsäure-nitril, [4-Methyl-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4′-dimethylamino-phenyl] $C_{17}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung (S., L., *B.* **35**, 3573). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

4-Dimethylamino-α-[2-methoxy-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, [2-Methoxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4′-dimethylamino-phenyl] $C_{17}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 148—149°; färbt in essigsaurer Lösung Wolle gelb (S., L., *B.* **35**, 3574).

4-Dimethylamino-α-[4-methoxy-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, [4-Methoxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4′-dimethylamino-phenyl] $C_{17}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. Orangegelbe Nadeln (aus Aceton). F: 133—134°; färbt Wolle tiefgelb (S., L., *B.* **35**, 3574).

4-Dimethylamino-α-[4-äthoxy-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, [4-Äthoxy-phenyl]-[μ-cyan-azomethin]-[4′-dimethylamino-phenyl] $C_{18}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. Orangegelbe Säulen (aus Aceton). F: 133—134°; färbt Wolle gelb (S., L., *B.* **35**, 3574).

4-Äthylamino-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Äthylamino-phenyltartronsäure (S. 642) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). Durch Oxydation der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{}^{NH \cdot CO}_{NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3775) in alkal. Lösung (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* **1901** I, 239). — Orangegelbe Lamellen oder Prismen (aus Benzol), gelbbraune Prismen (aus Wasser). Sintert bei 113°; zersetzt sich bei 116° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther, leicht in kaltem Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

4-Diäthylamino-phenylglyoxylsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure (S. 642) mit Kaliumpermanganat (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). Durch Oxydation der aus Alloxan und Diäthylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{}^{NH \cdot CO}_{NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$

(Syst. No. 3775) in alkal. Lösung (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* **1901** I, 239). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). Sintert bei 104°, schmilzt bei 114—116° unter Gasentwicklung (B. & S., D. R. P. 117021). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton, leicht in Äther und heißem Wasser; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und verd. Säuren (B. & S., D. R. P. 117021).

4-Anilino-phenylglyoxylsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Anilino-phenyltartronsäure (S. 642) (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). — Amorph. Liefert ein aus verd. Alkohol in Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das sich bei 168° zersetzt.

4-Methylbenzylamino-phenylglyoxylsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der (nicht näher beschriebenen) 4-Methylbenzylamino-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 239). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Methylbenzylanilin erhältlichen Verbindung $OC{<}{NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3775) in 2n-Natronlauge mit Quecksilberchlorid in Wasser (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* **1901** I, 239). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 70°; schmilzt bei 85—87° unter geringer Gasentwicklung; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich löslich in Äther, schwer in heißem Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

N.N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenylglyoxylsäure] $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen des sauren Kaliumsalzes der N.N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenyltartronsäure] (S. 642) mit Braunstein in heißer wäßriger Suspension (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). — Gelbbraune Krystallkörner (aus heißem Wasser). Sintert von 175° ab, schmilzt bei 205—208° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser.

2. ***Aminoderivate von Formylbenzoesäuren*** $C_8H_6O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Amino-formyl-benzoesäure (?) aus 2-Amino-benzoesäure $C_8H_7O_3N(?) = H_2N \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2H(?)$. *B.* Entsteht in geringer Menge durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 10 g 2-Amino-benzoesäure mit 20 g Kali in ca. 200 ccm Wasser und 14 g Chloroform (ELLIOTT, *Soc.* **77**, 213)[1]). — Die Säure selbst konnte nicht isoliert werden, wohl aber das entsprechende Phenylhydrazon (Syst. No. 2065) und Semicarbazon (s. u.).

Semicarbazon $C_9H_{10}O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H(?)$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf die aus 2-Amino-benzoesäure erhaltene Amino-formyl-benzoesäure (?) (E., *Soc.* **77**, 215). — Grünlichgelbe mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 246°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Amino-formyl-benzoesäure (?) aus 3-Amino-benzoesäure $C_8H_7O_3N(?) = H_2N \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2H(?)$. *B.* Durch $^3/_4$-stdg. Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 20 g Kali, 200 g Wasser und 14 g Chloroform; man übersättigt die filtrierte Lösung mit Essigsäure und läßt einige Stunden stehen (ELLIOTT, *Soc.* **69**, 1515; vgl. E., *Soc.* **77**, 213). — Amorpher gelber Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 300°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure; unzersetzt löslich in kalten Alkalien (E., *Soc.* **69**, 1514). — Beim Kochen mit Wasser wird 3-Amino-benzoesäure abgespalten (E., *Soc.* **69**, 1515). Reduziert FEHLINGsche Lösung (E., *Soc.* **69**, 1514). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht N.N'-Diphenyl-formazan („Formazylwasserstoff") $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (RUHEMANN, Privatmitteilung). — $Ba(C_8H_6O_3N)_2$. Niederschlag (E., *Soc.* **69**, 1515).

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. ***Aminoderivat der Benzoylessigsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 672).

α-Amino-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion des α-Oximino-benzoylessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 813) mit amalgamiertem Zink und Schwefelsäure bei 30° (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3614). — Läßt sich durch salpetrige Säure in Diazo-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (Syst. No. 4589) überführen (W., H.; vgl. SCHROETER, *B.* **42**, 2348 Anm.).

2. ***Aminoderivate der Phenylbrenztraubensäure (Phenacetylameisensäure)*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 682).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielten PASSERINI, BANTI, *G.* **58**, 638 bei der Einwirkung von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf 2-Amino-benzoesäure bei 60° 2-Formamino-benzoesäure (S. 336).

2-Amino-phenylthioacetylameisensäure bezw. **α-Sulfhydryl-β-[2-amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-mercapto-zimtsäure** $C_9H_9O_2NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von [2-Nitro-benzal]-rhodaninsäure $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C\text{——}S \\ OC\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit alkoholischem Schwefelammonium (BONDZYŃSKI, *M.* **8**, 360). — Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

β-Methylamino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Benzal-methylamin (Bd. VII, S. 213) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung neben α-Methylamino-phenylessigsäure-benzalamid (S. 462) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, *B.* **31**, 2717). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Kaliumcyanidlösung auf α-Methylamino-phenylessigsäure-nitril (S. 462) und Benzaldehyd, neben α-Methylamino-phenylessigsäure-benzalamid (v. M., PL., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179° (Zers.).

β-Anilino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Benzal-anilin (Bd. XII, S. 195) mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd und alkoh. Kaliumcyanidlösung, neben zwei stereoisomeren α-Anilino-phenylessigsäure-benzalamiden $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ (S. **464**) (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, *B.* **31**, 2700). Durch Verseifen des β-Anilino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. M., PL., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzaldehyd, α-Anilino-phenylessigsäure (S. 463) und Ammoniak.

β-Anilino-α-cuminalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_{25}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)[N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzal-anilin (Bd. XII, S. 195), Cuminol und alkoh. Kaliumcyanidlösung; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen 2 stereoisomere α-Anilino-phenylessigsäure-cuminalamide (S. 464), β-Anilino-α-cuminalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) und Cuminsäure (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2702). Durch Verseifen von β-Anilino-α-cuminalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. M., P., G.). — Nädelchen. F: 208°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther, schwer in Benzol.

β-Anilino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_{22}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch 1-tägiges Stehenlassen von α-Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) mit Benzaldehyd und alkoh. Kaliumcyanidlösung (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, *B.* **31**, 2701). — Sehr wenig lösliche Krystallmasse. Schmilzt bei 259° unter Zersetzung. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali zu β-Anilino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

β-Anilino-α-cuminalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_{25}H_{25}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)[N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* Durch Einw. alkoh. Kaliumcyanidlösung auf α-Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) und Cuminol oder auf Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Cuminol in der Hitze (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, *B.* **31**, 2703, 2704). — F: 256°. Löslich in Anilin, wenig löslich in Methylalkohol und Aceton. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu β-Anilino-α-cuminalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_{23}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben zwei stereoisomeren α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamiden $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ (S. 467) beim Kochen von Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) mit Kaliumcyanid und Alkohol (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1734). Entsteht durch Verseifen von β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Kali (v. M., PL.). — Prismen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 213° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_2N_2$ (s. u.). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 100° in Ammoniak, Benzaldehyd und α-p-Toluidino-phenylessigsäure (S. 467).

Verbindung $C_{23}H_{20}O_2N_2$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 10 g β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (v. M., PL., *B.* **29**, 1740). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_{23}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei 5-stdg. Stehen von 11 g α-p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (S. 467) und 6 g Benzaldehyd, gelöst in 100 g Alkohol, mit 5 g Kaliumcyanid, gelöst in 12 g Wasser (v. M., PL., *B.* **29**, 1738). Entsteht auch neben hochschmelzendem α-p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamid (S. 467) bei 10-tägigem Stehen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) und 54 g Benzaldehyd, gelöst in 1 kg

Alkohol, mit 27 g Kaliumcyanid, gelöst in 94 g Wasser (v. M., Pl.). — Körner. F: 262° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln. — Wird durch alkoh. Kali zu β-p-Toluidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 654) verseift.

β-p-Anisidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_{23}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanidlösung, neben dem niedrigschmelzenden α-p-Anisidino-phenylessigsäure-benzalamid und anderen Produkten (v. Miller, Plöchl, Scheitz, *B.* **31**, 2707). Durch Erwärmen von Benzal-p-anisidin mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben den beiden stereoisomeren α-p-Anisidino-phenylessigsäure-benzalamiden (v. M., Pl., Sch.). Durch Kochen von β-p-Anisidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. M., Pl., Sch.). — Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt bei 198° unter Aufbrausen.

β-p-Anisidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_{23}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(OH)(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Kondensation von α-p-Anisidino-phenylessigsäure-nitril (S. 469) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol, neben dem hochschmelzenden α-p-Anisidino-phenylessigsäure-benzalamid (v. M., Pl., Sch., *B.* **31**, 2708). — Krystalle. Schmilzt bei 233° unter Entwicklung von Blausäure. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali zu β-p-Anisidino-α-benzalamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

3. *Aminoderivat der 2-Acetyl-benzoesäure* $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 690).

2-Aminoacetyl-benzamid, ω-Amino-acetophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. X, S. 693) mit 2n-Ammoniak unter Kühlung, dampft die Lösung im Vakuum bei 50° ein, behandelt den Rückstand mit Bromwasserstoffsäure und zerlegt das Hydrobromid durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd in wäßr. Lösung (Gabriel, *B.* **40**, 4229). — Wetzsteinähnliche Krystalle (aus viel siedendem Aceton). Sintert von 100° ab und schmilzt bei 144—145° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. — $C_9H_{10}O_2N_2 + HBr$. Quadratische bezw. oblonge Tafeln. Wird bei 130° rosa, bei 260° schmutzigbraun, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Flache Nadeln. Färbt sich von 175° ab dunkel und geht bei 214—215° in einen blutroten Schaum über.

4. *Aminoderivate der 3-Methyl-benzoylameisensäure (3-Methyl-phenylglyoxylsäure)* $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

6-Acetamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure, N-Acetyl-5-methyl-isatinsäure[1]) $C_{11}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in kalter Natronlauge; man fällt die Lösung mit verd. Schwefelsäure (Duisberg, *B.* **18**, 197; Bischler, Muntendam, *B.* **28**, 724). — Nadeln. F: 166° (B., M.), 172° (Zers.) (D.). Sehr schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, leichter in heißem Wasser und Alkohol (D.). Liefert beim Kochen mit Eisessig N-Acetyl-5-methyl-isatin (D.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf höchstens 120° entsteht 2.6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647).

CH_3 / $\cdot CO\cdot CO_2H$ / $NH\cdot CO\cdot CH_3$

Äthylester $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) mit wäßr. Alkohol (Duisberg, *B.* **18**, 198). — Blättchen. F: 78—79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221), gelöst in Alkohol, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol (Panaotović, *J. pr.* [2] **33**, 72). — Säulen (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

6-Propionylamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure, N-Propionyl-5-methyl-isatinsäure[1]) $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von N-Propionyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in verd. Natronlauge (Bischler, Muntendam, *B.* **28**, 731). — Prismen (aus Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Isatinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 648.

Amid $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Propionyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in Benzol beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol (B., M., *B.* **28**, 733). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 186°.

6-Benzamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure, N-Benzoyl-5-methyl-isatinsäure[1]) $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzoyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) mit Natronlauge (B., M., *B.* **28**, 735). — F: 183°. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Alkohol.

Amid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in Benzollösung mit alkoh. Ammoniak (B., M., *B.* **28**, 737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Reichlich löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4-Amino-3-methyl-benzoylameisensäure, 4-Amino-3-methyl-phenylglyoxylsäure $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Monokaliumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenyltartronsäure (S. 642) und Kaliumpermanganat bei 4° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Färbt sich gegen 150° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 163—164°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Chloroform und Äther. — Liefert ein bei 179° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazinderivat.

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$ — Ring mit CH_3, H_2N, $CO\cdot CO_2H$]

4-Äthylamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt die aus Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und Alloxan (Syst. No. 3627) erhältliche Verbindung $OC{<}{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}{>}C(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3775) mit verd. Kalilauge (B. & S., D. R. P. 112174; *C.* **1900** II, 790) und oxydiert die entstandene, nicht näher beschriebene 4-Äthylamino-3-methyl-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 238). — Gelbe Prismen (aus heißer wäßriger Lösung). Schmilzt bei 132° bis 134° unter Aufschäumen; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Äther und Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der β-Benzoyl-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 696).

α(?)-Amino-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H(?)$. Man löst β-Benzoyl-acrylsäure (Bd. X, S. 726) in Ammoniak, läßt die Lösung verdunsten und zersetzt das resultierende Ammoniumsalz mit der berechneten Menge Salzsäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 508). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Ammoniumsalz. F: gegen 197°.

α(?)-Anilino-β-benzoyl-propionsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H(?)$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäure (Bd. X, S. 726) und Anilin in Gegenwart von Sodalösung (B., *A. ch.* [8] **15**, 509). — F: 127°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Färbt sich an der Luft langsam braun unter gleichzeitigem Verlust der Sodalöslichkeit. Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft allmählich gelb und bildet dabei eine in Kaliumdicarbonat unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 138°. — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Natronlauge in Anilin und Acetophenon. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure.

2. ***Aminoderivat der Benzylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 699).

[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-brenztraubensäure-äthylester $C_{22}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen Brenztraubensäure-äthylester (Bd. III, S. 616) und Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) in der Kälte in Gegenwart von Chloroform oder Benzol neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3268) (SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **144**, 1278). — Läßt sich leicht in 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester überführen.

3. ***Aminoderivate der α-Phenyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 699).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Isatinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 648.

[α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester $C_{22}H_{26}O_5N_4$, Formel I. *B.* Durch Reduktion des α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 700) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung,

I. $CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$

II. $H_2N\cdot C_6H_3$ / $C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $NH—C\cdot CH_3$

neben 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Formel II) (Syst. No. 3436) (REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4369). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 212°, schmilzt bei 217,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin; löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid charakteristische Grünfärbung. — Beim Erhitzen für sich auf 230—240° bildet sich 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester. Beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge auf 100° entsteht 1-[α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-6-amino-2-methyl-indol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3395). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° entsteht 6-Amino-2-methyl-indol (Syst. No. 3395). Läßt sich mit Isoamylnitrit und konz. Salzsäure in ein Bisdiazoniumchlorid (Syst. No. 2203) überführen.

$H_2N\cdot C_6H_3$ / CH / $N—C\cdot CH_3$ / CO / $CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung $C_{32}H_{36}O_{10}N_4$ (s. u.). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{43}H_{38}O_8N_4$ (s. u.). — $C_{22}H_{26}O_5N_4 + 2HCl$. Blättchen (aus Wasser und Alkohol). — $C_{22}H_{26}O_5N_4 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich.

Verbindung $C_{32}H_{36}O_{10}N_4$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen des [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (R., H., *B.* **37**, 4371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge drei Acetylgruppen ab unter Bildung des Diacetylderivates des [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. u.).

Verbindung $C_{43}H_{38}O_8N_4$. *B.* Aus [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (s. o.) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei 0° (R., H., *B.* **37**, 4372). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 167,5°. Alkaliunlöslich. — Geht bei längerem Kochen mit alkoh. Alkali unter Abspaltung einer Benzoylgruppe in das Dibenzoylderivat des [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. u.) über.

Diacetylderivat des [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters $C_{26}H_{30}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $C_{32}H_{36}O_{10}N_4$ (s. o.) beim Erwärmen mit Natronlauge oder beim Kochen mit Eisessig (R., H., *B.* **37**, 4371). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 249—250°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Ligroin; löslich in kalter Natriumcarbonatlösung.

$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

Dibenzoylderivat des [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters $C_{36}H_{34}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch langes Kochen der Verbindung $C_{43}H_{38}O_8N_4$ (s. o.) mit alkoh. Alkali (R., H., *B.* **37**, 4372). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin; löslich in warmer Natriumcarbonatlösung.

$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$

4. Aminoderivate der α-Benzyl-acetessigsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 710).

α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-methylester (Benzalanilin-Acetessigsäuremethylester) $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl. die im Artikel α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 658) angeführte Literatur.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 632) einwirken und wäscht das Reaktionsprodukt wiederholt mit Benzol oder Äther (TAYLOR, *B.* **36**, 942). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 125°; beim Aufbewahren erniedrigt sich der Schmelzpunkt. Zersetzt sich in Lösung bald. Zeigt gegenüber Eisenchlorid keine Abweichung von der niedrigerschmelzenden Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzalanilin und 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-methylester in Gegenwart von etwas Piperidin (T., *B.* **36**, 942). Entsteht auch, wenn man die höherschmelzende Form in Gegenwart von etwas Piperidin aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert (T.). — Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 86°; beim Aufbewahren erhöht sich der Schmelzpunkt. Leichter löslich als die höherschmelzende Form. Geht in Berührung mit Lösungsmitteln teilweise in die höherschmelzende Form über. Zersetzt sich in Lösung bald. Zeigt gegenüber Eisenchlorid keine Abweichung von der höherschmelzenden Form.

α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Benzalanilin-Acetessigsäureäthylester) $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl.: SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 601; SCH., *B.* **31**, 207, 601; **35**, 4325; RABE, *B.* **35**, 3947; BILTZ, *B.* **35**, 4438; FRANCIS, *B.* **36**, 937; MORRELL, BELLARS, *Soc.* **83**, 1294; FRANCIS, TAYLOR, *Soc.* **85**, 998.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester einwirken, wäscht das Reaktionsprodukt mit Ligroin, schüttelt es dann mit Benzol und krystallisiert es schließlich aus Aceton um (FRANCIS, *B.* **36**, 938). Aus Anilin und Benzalacetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 731) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1177; RU., *Soc.* **85**, 1452). — Nadeln (aus Petroläther) (RU.). F: 107° bis 108° (FR.), 106—107° (RU.), 103—104° (SCH., BER.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchloridlösung eine Gelbfärbung, die schnell über Orange in Rotbraun übergeht (RA.; FR.). Zerfällt bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Benzalanilin und Acetessigester (RU., W.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck treten Acetessigester und Carbanilid auf (BERTINI, *G.* **29** II, 34).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von etwas Piperidin einwirken und wäscht das Reaktionsprodukt mit Ligroin (FRANCIS, *B.* **36**, 938). — Schmilzt gegen 80° (FR.), 78—80° (MO., BEL.), 78° (SCH., *B.* **31**, 208). Gibt mit Eisenchlorid dieselbe Färbung wie die höherschmelzende Form (RA.; FR.). Geht bei längerem Erhitzen im Wasserbade teilweise in die höherschmelzende Form über (FR.).

Verbindung $C_{32}H_{30}O_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzalanilin-Acetessigsäureäthylester (s. o.) mit einem Gemisch von Eisessig und Alkohol auf dem Wasserbade (BERTINI, *G.* **29** II, 30). — Krystalle (aus Benzol). F: 155—156°.

α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oxim $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Ist in zwei Formen bekannt. — *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser, gibt 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Acetessigester hinzu und läßt ca. 1 Stde. stehen; dann fügt man unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 10%iger Lösung hinzu; es bildet sich ein gelbes Öl, das nach einigen Stunden erstarrt. Kocht man dieses Rohprodukt mit Alkohol schnell auf, so krystallisiert aus der filtrierten Lösung beim Erkalten die niedrigerschmelzende Form aus; verreibt man dagegen das Rohprodukt mit Alkohol in der Kälte, saugt die Flüssigkeit ab, und krystallisiert das ungelöste weiße Pulver aus Benzol um, so erhält man die höherschmelzende Form (BERTINI, *G.* **29** II, 26).

Niedrigerschmelzende Form. F: 136—137°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln; unlöslich in Alkalien, löslich in verd. warmer Salzsäure; liefert kein Acetylderivat.

Höherschmelzende Form. F: 153° (Zers.); schwer löslich in kaltem Ligroin, weniger löslich in Alkohol als die niedrigerschmelzende Form. Wandelt sich bei längerem Stehen in letztere um; liefert ein Acetylderivat.

α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oximacetat $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von höherschmelzendem α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oxim mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und sofortige Zersetzung mit Wasser unter ständiger Abkühlung (B., *G.* **29** II, 28). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°.

α-[α-o-Toluidino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Benzalacetessigester (Bd. X, S. 731) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1177). — Prismen (aus Benzol + Äther). F: 89—90°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum teilweise in Acetessigester und Benzal-o-toluidin (Bd. XII, S. 788), teilweise in o-Toluidin und Benzalacetessigester.

α-[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) (SCHIFF, *B.* **31**, 1389). — Krystallinische Masse (aus Ligroin). F: 100—101°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Benzal-β-naphthylamin bei Gegenwart von etwas Piperidin (SCH., *B.* **31**, 1389). — F: 74—75°.

5. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. *Aminoderivate der δ-Benzyl-lävulinsäure* $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 715).

δ-[α-Anilino-benzyl]-lävulinsäure $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 397). — Krystalle. F: 148°. Sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Benzol, leicht in Aceton. — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure δ-Benzal-lävulinsäure (Bd. X, S. 735).

Äthylester $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°; löslich in Alkohol und Benzol; geht beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in δ-Benzal-lävulinsäure-äthylester (Bd. X, S. 735) über (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 398).

2. *Aminoderivat der α-Methyl-α-benzyl-acetessigsäure* $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 717).

α-Methyl-α-[α-anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Benzalanilin-Methylacetessigsäureäthylester) $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 197) und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) (FRANCIS, TAYLOR, *Soc.* **85**, 999). — Weiße Krystalle. F: 123°. — $C_{20}H_{23}O_3N + HCl$. Krystalle. F: 61°. Wird an der Luft und durch Wasser zersetzt.

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$.

1. *Aminoderivat der β-Benzoyl-acrylsäure* $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 726).

α-Anilino-β-benzoyl-acrylsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. α-Phenylimino-β-benzoyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XII, S. 527.

2. *Aminoderivat der α-Benzoyl-acrylsäure* $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β-o-Toluidino-α-benzoyl-acrylsäure-o-toluidid, α-o-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-o-toluidid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-o-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäure-o-toluidid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Bd. XII, S. 824.

2. Aminoderivate der α-Benzoyl-crotonsäure $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α-benzoyl-crotonsäure-nitril $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α-benzoyl-buttersäure-nitril $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$, Bd. X, S. 818.

β-Methylamino-α-benzoyl-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Methylimino-α-benzoyl-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 818.

β-Benzamino-α-benzoyl-crotonsäure-nitril, „Dibenzoyldiacetonitril" $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Benzimino-α-benzoyl-buttersäure-nitril $CH_3 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$, Bd. X, S. 818.

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivat der β-Äthyliden-α-benzoyl-propionsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-[α-Amino-äthyliden]-α-benzoyl-propionsäure-äthylester, α-Oxo-δ-amino-α-phenyl-γ-amylen-β-carbonsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH:C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit α-Oxo-δ-imino-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 820.

2. ***Aminoderivat der β-Benzal-α-acetyl-propionsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-[α-Amino-benzal]-α-acetyl-propionsäure-äthylester, δ-Oxo-α-amino-α-phenyl-α-amylen-γ-carbonsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit δ-Oxo-α-imino-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 821.

4. Aminoderivat der 3-Methyl-1-benzyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) $C_{14}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_5H_5O(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

3-Methyl-1-[α-anilino-benzyl]-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{22}H_{25}O_3N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \text{---} CO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 605) und Benzalanilin in alkoh. Lösung (DIECKMANN, *A.* **317**, 93). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 108—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

e) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Aminoderivate der 2-Phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_6O \cdot CO_2H$.

4-Anilino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———} CO \end{matrix} \!>\! CH \cdot CO_2H$ bezw. ihr **Äthylester** und ihr **Nitril** sind desmotrop mit 4-Phenylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bezw. deren Äthylester und Nitril, Bd. XII, S. 527, 528.

4-p-Toluidino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{20}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———} CO \end{matrix} \!>\! CH \cdot CO_2H$ bezw. ihr **Äthylester** sind demotrop mit 4-p-Tolylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bezw. ihrem Äthylester, Bd. XII, S. 972.

4-[Äthyl-p-toluidino]-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{24}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———} CO \end{matrix} \!>\! CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-p-Tolylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XII, S. 972) mit Natriumäthylat und Äthyljodid in absol. Alkohol (VORLÄNDER, *A.* **294**, 278). — F: ca. 70°. Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Äther.

4-p-Phenetidino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{23}H_{25}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———} CO \end{matrix} \!>\! CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 4-[4-Äthoxy-phenylimino]-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XIII, S. 497.

2. Aminoderivat der β-Phenyl-γ-acetyl-sorbinsäure $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$.

δ-Amino-β-phenyl-γ-acetyl-sorbinsäure, δ-Amino-β-phenyl-γ-acetyl-α.γ-pentadien-α-carbonsäure $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit δ-Imino-β-phenyl-γ-acetyl-α-amylen-α-carbonsäure $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$, Bd. X, S. 827.

f) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-Benzoyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 747).

5-Amino-2-benzoyl-benzoesäure, 4-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 751) mit Ferrosulfat und Ammoniak (RAINER, *M.* **29**, 437). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 193—194° unter Zersetzung. Löslich in warmem Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin. Färbt sich beim Trocknen bei 100° grünlich. — Silbersalz. Krystalle (aus Wasser).

CO_2H / $\langle\ \rangle \cdot CO \cdot \langle\ \rangle \cdot NH_2$

4-Amino-2-benzoyl-benzoesäure, 5-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von 4-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 751) mit Ferrosulfat und Ammoniak (KLIEGL, *B.* **38**, 296). — Nahezu farblose Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). Krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, an der Luft langsam verwitternden Prismen mit 1 Mol. $C_2H_5 \cdot OH$.

CO_2H / $\langle\ \rangle \cdot CO \cdot \langle\ \rangle$ / NH_2

2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 752) mit Eisen und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). Aus 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lösung (RAINER, *M.* **29**, 180; vgl. LANG, *M.* **26**, 974). — Gelbe Krystalle. F: 165° (Zers.) (B. Ch. F.), 174—175° (korr.) (R.). — Beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° entsteht quantitativ ein Gemisch von 1- und 2-Amino-anthrachinon (S. 177, 191) (B. Ch. F.).

NH_2 CO_2H / $\langle\ \rangle \cdot CO \cdot \langle\ \rangle$

2-[4-Chlor-3-amino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_3NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[4-Chlor-3-nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 752) durch Reduktion (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — F: 175—176°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 200° entsteht 3-Chlor-2-amino-anthrachinon (S. 194).

2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In eine Lösung von 200 g Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in 800 g Schwefelkohlenstoff trägt man allmählich 200 g Aluminiumchlorid und, sobald sich dieses gelöst hat, 100 g Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) ein; wenn alles Anhydrid zugegeben ist, läßt man 1/4 Stde. stehen, gießt den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht den teerigen Bodensatz mit wenig Schwefelkohlenstoff und zersetzt ihn alsdann mit einer Lösung von 100 g Schwefelsäure in 400 g Wasser (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 168; *C. r.* **126**, 1248; vgl. LIMPRICHT, *A.* **300**, 229). — Farblose wasserhaltige Säulen (aus Wasser), die an der Luft verwittern (HA., GU., *C. r.* **126**, 1248). Krystallisiert aus Methylalkohol bei langsamem Verdunsten der Lösung in Platten mit 1 Mol. $CH_3 \cdot OH$, die schnell an der Luft verwittern (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 169), aus Alkohol alkoholfrei in gelben Säulen oder mit 1 Mol. $C_2H_5 \cdot OH$ in etwas gelblichen Tafeln (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 170; LI.). Schmeckt süß (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 169). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 205° (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 306), 202—203° (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 169). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform, sehr leicht in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 169). — Gibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck wesentlich Phthalsäureanhydrid; beim Erhitzen auf 260° unter 20 mm Druck wurde einigemal 4'-Dimethylamino-2-oxy-benzophenon (S. 240) erhalten (LI., SE.). 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure liefert bei der Destillation mit Barythydrat (LI., SE.), oder bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes (HA., GU., *C. r.* **126**, 1248; *Bl.* [3] **25**, 170) 4-Dimethylamino-benzophenon (S. 82). Durch gelinde Reduktion der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Natriumamalgam und Wasser und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure erhält man 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid

CO_2H / $(CH_3)_2N \cdot \langle\ \rangle \cdot CO \cdot \langle\ \rangle$

$C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2643) (HA., GU., *C. r.* **126**, 1249; *Bl.* [3] **25**, 200);

durch stärkere Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser oder besser mit Zinkstaub und Kalilauge erhält man 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541) (HA., GU., *C. r.* **126**, 1249; *Bl.* [3] **25**, 200; vgl. LI.). 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2-Dimethylamino-anthrachinon (S. 192) (HA., GU., *C. r.* **126**, 1544; *Bl.* [3] **25**, 206; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837; *C.* **1900** I, 1214; LI., SEY.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid abgespalten (GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 859, 870). Gibt mit Phenol in Gegenwart von 80%iger Schwefelsäure 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2644) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **42**, 2937). Beim Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure und Dimethylanilin in Gegenwart von Acetanhydrid auf dem Wasserbade entsteht 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid

$$C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\\ CO\end{matrix}>O$$ (Syst. No. 2643) (HA., GU., *C. r.* **119**, 205; *Bl.* [3] **25**, 316).

2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure liefert mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazon-(4) $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]=N\\ CO\text{———}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3774) (HA., GU., *C. r.* **126**, 1249; *Bl.* [3] **25**, 171). — $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 180° (LI.). — $Mg(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 6H_2O$. Gelbliche Krystalle mit schwachem Dichroismus (HA., GU., *C. r.* **126**, 1248). — $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2$. Hellgelbe Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (LI.). — $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe, etwas dichroitische Nadeln (HA., GU., *C. r.* **126**, 1248). — $C_{16}H_{15}O_3N + HCl$. Blättchen. Bräunt sich von 170° ab und schmilzt bei ca. 190°; wird durch Wasser dissoziiert (LI.). — $2C_{16}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen (HA., GU., *C. r.* **126**, 1248).

Methylester $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 171; LIMPRICHT, SEYLER, *A.* **307**, 308). — Farblose Säulen (aus Methylalkohol oder Äther). F: 118° (H., G.; L., S.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Toluol, Chloroform und den meisten andern organischen Mitteln (H., G.). — Gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade das Farbsalz des 4'.4''-Bis-[dimethylamino]-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-methylesters (S. 633) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **42**, 2936). Läßt sich durch Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5) (S. 244) überführen (PÉRARD, *C. r.* **143**, 237; **146**, 935; *A. ch.* [9] **7** [1917], 360).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\\ CO\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2644.

2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog derjenigen der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 661) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1251; *Bl.* [3] **25**, 172). — Schwach gelbe, stark süß schmeckende Nädelchen. F: 180°. Krystallisiert aus Methylalkohol bezw. Äthylalkohol mit je 1 Mol. dieser Alkohole. Liefert mit Alkalien und alkal. Erden gut krystallisierende, in Wasser lösliche Salze. Gleichfalls gut krystallisierende Verbindungen gibt die Säure mit anderen Säuren, doch sind diese Verbindungen durch Wasser dissoziierbar. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich 4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541). Mit Diäthylanilin und Essigsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid entsteht 3.3-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid

$$C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2\\ CO\end{matrix}>O$$ (Syst. No. 2643).

Methylester $C_{19}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 173). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 101°.

2-[4-Äthylbenzylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zerlegt das erhaltene Produkt mit angesäuertem Wasser (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 173; Soc. St. Denis, D. R. P. 114197; *C.* **1900** II, 883). —

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 69 und v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 586, sowie einer Privatmitteilung von H. MEYER.

Schwach gelbe, süß schmeckende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 172° (H., G.; *Bl.* [3] **25**, 174; S. St. D., D. R. P. 114197). — Gibt, mit Zinkstaub in alkal. Lösung reduziert, 4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541) (H., G., *Bl.* [3] **25**, 203; S. St. D., D. R. P. 114198; *C.* **1900** II, 884).

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Dimethylanilin auf [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff einwirken und zerlegt das erhaltene Produkt durch verd. Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* **130**, 723; *Bl.* [3] **23**, 376; **25**, 499). — Gelbe Blättchen. F: 222° (S., *C. r.* **130**, 724; *Bl.* [3] **23**, 377). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (S., *Bl.* [3] **23**, 377). — Wird von alkoh. Salzsäure nicht verestert (S., *C. r.* **130**, 724; *Bl.* [3] **23**, 378).

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{15}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder **4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{17}H_{15}O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt O$. *B.* Man läßt methylalkoholische Natriummethylatlösung auf Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid einwirken (S., *C. r.* **130**, 724; *Bl.* [3] **23**, 379). — Krystalle. F: 160°.

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{18}H_{17}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder **4.7-Dichlor-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{17}O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt O$. *B.* Analog derjenigen des Methylesters (S., *C. r.* **130**, 725; *Bl.* [3] **23**, 380). — Nadeln. F: 156°.

Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{18}H_{15}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ oder **4.7-Dichlor-3-acetoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* **130**, 724; *Bl.* [3] **25**, 501). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 170° (S., *C. r.* **130**, 724). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht Essigsäureanhydrid (S., *Bl.* [3] 25, 504). Gibt unter Abspaltung von Essigsäure mit Natriummethylat den Methylester (s. o.), mit Ammoniak das Amid (s. u.), mit Chlorwasserstoff das Chlorid (s. u.) der 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S., *Bl.* [3] **25**, 504).

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoylchlorid, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{16}H_{12}O_2NCl_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot COCl$ oder **3.4.7-Trichlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{16}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{CCl[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die heiße alkoh. Lösung von Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *Bl.* [3] **25**, 509). — Fester Körper, der sich nicht umkrystallisieren läßt. — Mit Ammoniak entsteht 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzamid.

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzamid, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder **4.7-Dichlor-3-amino-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt O$ oder **4.7-Dichlor-1-oxy-3-oxo-1-[4-dimethylamino-phenyl]-isoindolin, 4.7-Dichlor-3-oxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin** $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{CO} \gt NH$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine heiße alkoh. Lösung von Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (SEVERIN, *Bl.* [3] **25**, 507). Aus 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoylchlorid und Ammoniak (S., *Bl.* [3] **25**, 509). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Löslich in Alkohol und Benzol.

3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{17}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Diäthylanilin auf [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (S., *Bl.* [3] **23**, 687; vgl. *Bl.* [3] **25**, 499). — Blättchen. F: 185° (S., *Bl.* [3] **23**, 687).

3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dichlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{19}H_{19}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder **4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{19}H_{19}O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. *B.* Man läßt methylalkoholische Natriummethylatlösung auf Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid einwirken (S., *Bl.* [3] **23**, 688; vgl. *C. r.* **130**, 724; *Bl.* [3] **23**, 379). — Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 152° (S., *Bl.* [3] **23**, 688).

3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dichlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{21}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder **4.7-Dichlor-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{21}O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. *B.* Analog derjenigen des 3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *Bl.* [3] **23**, 688). — Gelbe alkoholhaltige Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 145°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol.

Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dichlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{20}H_{19}O_4NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ oder **4.7-Dichlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{19}O_4NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (SEVERIN, *Bl.* [3] **23**, 687). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 130° (S.).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{11}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf Dimethylanilin gelöst in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; man zerlegt das erhaltene Produkt mit verd. Schwefelsäure (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 90; *Bl.* [3] **25**, 599). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol + Methylalkohol). F: 211°. Ziemlich löslich in Äthylalkohol und Äther, schwerer in Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541). Läßt sich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern. Kondensiert sich nicht mit Dimethylanilin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu Tetrachlor-bis-[dimethylamino-phenyl]-phthalid, sondern liefert Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (s. u.).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{13}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{17}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. *B.* Durch Einw. der theoretischen Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [[3] **25**, 600). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 167°.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{18}H_{15}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{15}O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. *B.* Analog der des 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 600). — Gelbe Nadeln. F: 143°.

Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{18}H_{13}O_4NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{13}O_4NCl_4 = C_6Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 90; *Bl.* [3] **25**, 600). — Farblose Schuppen (aus Benzol + Alkohol). F: 196°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (H., U.).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{15}O_3NCl_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog derjenigen der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 664) (H., U., *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 601). — Gelbe Krystalle (aus Äthylalkohol + Methylalkohol). F: 222°. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, weniger in Methylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{19}H_{17}O_3NCl_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{19}H_{17}O_3NCl_4 =$ $C_6Cl_4{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]}{CO}{>}O$. *B.* Bei der Einw. der theoretischen Menge Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, auf Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (H., U., *C. r.* **129**, 92; *Bl.* [3] **25**, 602). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 160°.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{19}O_3NCl_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{19}O_3NCl_4 = C_6Cl_4{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]}{CO}{>}O$. *B.* Analog derjenigen des 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (s. o.) (H., U., *C. r.* **129**, 92; *Bl.* [3] **25**, 602). — Gelbe Krystalle. F: 135°.

Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{20}H_{17}O_4NCl_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{17}O_4NCl_4 =$ $C_6Cl_4{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]}{CO}{>}O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (HALLER, UMBGROVE, *C. r.* **129**, 91; *Bl.* [3] **25**, 602). — Schuppen. F: 175°; löslich in Benzol (H., U.).

3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3.6-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zersetzt das erhaltene Produkt durch verdünnte Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1274; *C.* **1907 I**, 1119). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 249°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dibrom-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{17}H_{15}O_3NBr_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder **4.7-Dibrom-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{17}H_{15}O_3NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}{CO}{>}O$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat auf Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *C. r.* **142**, 1275; *C.* **1907 I**, 1119). — Weiße Krystalle. F: 180°.

3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dibrom-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{18}H_{17}O_3NBr_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **4.7-Dibrom-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{17}O_3NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot C_2H_5)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}{CO}{>}O$. *B.* Analog der des 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *C. r.* **142**, 1275; *C.* **1907 I**, 1119). — Weiße Nadeln. F. 173°.

Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dibrom-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{18}H_{15}O_4NBr_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder **4.7-Dibrom-3-acetoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{15}O_4NBr_2 =$ $C_6H_2Br_2{<}\genfrac{}{}{0.5pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}{CO}{>}O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1274; *C.* **1907 I**, 1119). — Blättchen (aus siedendem Benzol und heißem Alkohol). F: 195° (S.).

3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{17}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3.6-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Diäthylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zersetzt das erhaltene Produkt durch verd. Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1276; *C.* **1907** I, 1119). — Gelbe Blättchen. F: 221°.

3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dibrom-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{19}H_{19}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder **4.7-Dibrom-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{19}H_{19}O_3NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}{C(O\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2] \atop CO}{>}O$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat auf Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *C. r.* **142**, 1276; *C.* **1907** I, 1119). — Krystalle. F: 186°.

3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dibrom-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{21}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **4.7-Dibrom-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{21}O_3NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}{C(O\cdot C_2H_5)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2] \atop CO}{>}O$. *B.* Analog der des 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *C.* **1907** I, 1119). — Krystalle mit Krystallalkohol. F: 145°.

Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dibrom-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{20}H_{19}O_4NBr_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder **4.7-Dibrom-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid** $C_{20}H_{19}O_4NBr_2 = C_6H_2Br_2{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2] \atop CO}{>}O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027; VAN DER HAAR, *R.* **47** [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1276; *C.* **1907** I, 1119). — Farblose Blättchen. F: 159° (S.).

2-[2 oder 3-Nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 2′ oder 3′-Nitroso-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Die unter dieser Formel von LIMPRICHT (*A.* **300**, 232) beschriebene Verbindung wurde von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **92** [1915], 55) als 3′-Nitro-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 667) erkannt.

3.6-Dichlor-2-[3(?)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-3′(?)-nitroso-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 663) in Essigsäure durch Natriumnitrit in der Kälte (SEVERIN, *C. r.* **130**, 725; *Bl.* [3] **23**, 380). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3(?)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3′(?)-nitroso-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt Natriumnitrit in kleinen Portionen in eine eisessigsaure Lösung der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure ein, läßt das Gemisch einige Zeit stehen, destilliert den Eisessig im Vakuum ab, neutralisiert den Rückstand mit Soda und zersetzt das sich abscheidende Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Schwefelsäure (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 745). — Gelbe Schuppen mit 1 H_2O (aus Methylalkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 129—130°, wasserfrei bei 145°. Verliert das Krystallwasser bei 110° ohne Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

3.6-Dibrom-2-[3(?)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-3′(?)-nitroso-4′-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in essigsaurer Lösung (SEVERIN, *C. r.* **142**, 1275; *C.* **1907** I, 1119). — Gelbe Nadeln. F: 165°.

3.6-Dibrom-2-[3(?)-nitroso-4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-3′(?)-nitroso-4′-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2Br_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure in essigsaurer Lösung (S., *C.* **1907** I, 1119). — Gelbe Nädelchen. F: 155°.

2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 661) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (LIMPRICHT, *A.* **300**, 232). Beim Nitrieren einer gekühlten Lösung von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (L., SEYLER, *A.* **307**, 308; vgl. HALLER, GUYOT, *C. r.* **132**, 746). — Gelbe säulenförmige Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 114—115°, krystallwasserfrei bei 165° (L., S.), 170° (H., G.). Unverändert sublimierbar (L.). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; leicht löslich in konz. Säuren, ebenso in verd. Alkalien mit dunkelroter Farbe (L., S.). Die wäßr. Lösung schmeckt erst bitter dann intensiv zuckerartig (H., G.). — $AgC_{16}H_{13}O_5N_2$. Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schwärzt sich am Lichte (L., S.). — $Ba(C_{16}H_{13}O_5N_2)_2$. Rote Prismen (L.).

Methylester $C_{17}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ [2]). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (HALLER, GUYOT, *C. r.* **132**, 747). — Gelbe Prismen. F: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Chloroform.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3-nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3'-nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_5N_2Cl_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in Eisessig-Lösung (HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 746). — Gelbe Schuppen (aus Methylalkohol). F: 147°.

2. ***Aminoderivate der 4-Benzoyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 753).

4-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 753) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 318). — Krusten mit 1 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt bei 145° unter Wasserverlust. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Wasser, Alkohol. — $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$ (im Vakuum). Mikroskopische Krystalle. — $C_{14}H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln. Schmilzt etwas oberhalb 250°. — $2C_{14}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle.

[Formel: NH_2 an Benzolring $\cdot CO\cdot$ Benzolring $\cdot CO_2H$]

4-[4-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 754) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 331). — Hellgelbe Nadeln. F: 211°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{11}O_3N + H_2SO_4$. Krystalle.

2. Aminoderivate der 2-p-Toluyl-benzoesäure $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 759).

2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-[3-Nitro-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 760) mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* **299**, 314). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 100° gelblich und schmilzt bei 163°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Aceton. — $AgC_{15}H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{15}H_{13}O_3N + HCl$. Farblose Krystalle. Gibt Salzsäure an Wasser ab.

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring (NH_2) $\cdot CO\cdot$ Benzolring (CO_2H)]

3'.5'.x-Triamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_3N_3 = (H_2N)_3C_{13}H_5(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Salpeterschwefelsäure in 3'.5'.x-Trinitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 761, Zeile 6 v. o.; vgl. Bd. XIII, S. 902) über und reduziert diese mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in 1.3.x-Triamino-2-methyl-anthrachinon (S. 224) über.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 55.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 69 sowie einer Privatmitteilung von H. MEYER.

3. Aminoderivat der Benzyl-benzoyl-essigsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 764).

[α-Anilino-benzyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester (Benzalanilin-Benzoylessigsäureäthylester) $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl. die im Artikel α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 658) angeführte Literatur.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (SCHIFF, *B.* **31**, 607). — Gelblichweiße Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 101°. Wird in Benzollösung von äther. Eisenchloridlösung nicht gefärbt. Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen sofort rot gefärbt.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Benzoylessigester und Benzalanilin bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat (SCH., *B.* **31**, 608). — Krystallinische Masse. F: 122°. Wird beim Zerdrücken stark elektrisch. Ätherische Eisenchloridlösung färbt die Benzollösung sofort tiefrot.

4. Aminoderivate der α-Benzhydryl-acetessigsäure $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 770).

α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester $C_{23}H_{30}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* **146**, 1040, 1277; *A. ch.* [8] **18**, 413. — *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Acetessigester auf dem Wasserbade in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 406, 505). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128—129° (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 514). Die kalt bereitete essigsaure Lösung ist farblos, wird aber beim Erhitzen blau, unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Acetessigester (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 514). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton (S. 111) über (F., *C. r.* **146**, 1040; *A. ch.* [8] **18**, 520). — $C_{23}H_{30}O_3N_2 + 2HCl$ (F., *C. r.* **144**, 643). — $C_{23}H_{30}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (F., *C. r.* **144**, 643).

Oxim $C_{23}H_{31}O_3N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat (FOSSE, *C. r.* **146**, 1040; *A. ch.* [8] **18**, 517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Quecksilberbad).

α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester-bis-jodmethylat $C_{25}H_{36}O_3N_2I_2 = [(CH_3)_3NI \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (FOSSE, *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 517). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 175° grün und schmilzt bei etwa 180—181°.

5. Aminoderivat der α-Methyl-α-benzhydryl-acetessigsäure $C_{18}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-methylester $C_{23}H_{30}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und α-Methyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 679) beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Eisessig (FOSSE, *C. r.* **146**, 1278; *A. ch.* [8] **18**, 425, 552). — F: 113—114° (Quecksilberbad). Farblos löslich in kalter Essigsäure. Die essigsaure Lösung färbt sich in der Hitze intensiv blau, wobei Spaltung in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Methylacetessigsäure-methylester eintritt. Erleidet unter dem Einfluß von konzentrierter alkoholischer Kalilauge Zersetzung unter Bildung von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-propionsäure (S. 543), α-Methyl-α-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-aceton (S. 112), Methylalkohol, Kohlendioxyd und Essigsäure.

g) Aminoderivate einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_3$.

β-Amino-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α-benzoyl-hydrozimtsäure-nitril $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$, Bd. X, S. 831.

β-Anilino-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit dem Monoanil des Dibenzoylessigsäure-nitrils $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$, Bd. XII, S. 528.

h) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_3$.

δ-Amino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit δ-Imino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α-butylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$, Bd. X, S. 838.

i) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Aminoderivat der Benzhydryl-benzoyl-essigsäure $C_{22}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 787).

[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester $C_{28}H_{32}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* **146**, 1041, 1277; *A. ch.* [8] **18**, 415. — *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 406, 523). — Krystalle (aus Benzol). F: 181—182°; die kalt bereitete farblose essigsaure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Benzoylessigsäure-äthylester (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 525, 526). Liefert mit alkoh. Natriumäthylatlösung ω-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124); mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge daneben [4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-essigsäure (S. 543) (F., *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 527, 528). — $C_{28}H_{32}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (F., *C. r.* **144**, 643; *A. ch.* [8] **18**, 525).

2. Aminoderivat der α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 787).

α-Anilino-α.β-diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure-nitril $C_{29}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und α-Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) in heißem Alkohol bei Zusatz von einigen Tropfen 50%iger Kalilauge bei 35° (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **91**, 704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt 1.2.3.5-Tetraphenyl-pyrrol (Syst. No. 3093).

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Aminoderivat der Benzoylglyoxylsäure $C_9H_6O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 813).

2-Amino-benzoylglyoxylsäure, Chinisatinsäure $C_9H_7O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$. Die unter dieser Formel von BAEYER, HOMOLKA (*B.* **16**, 2219) beschriebene Verbindung wurde von KALB (*B.* **44** [1911], 1460) als Chinisatinhydrat $C_6H_4 \langle {CO-CO \atop NH \cdot CO} \rangle$ $+ H_2O$ erkannt und wird demgemäß unter Syst. No. 3237 behandelt.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Benzoylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 814).

4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure $C_{12}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 4-Acetamino-acetophenon (S. 48) auf Oxalsäure-diäthylester (Bd. II, S. 535) in Gegenwart von metallischem Natrium und Verseifung des entstandenen Äthylesters (S. 670) mit siedender konzentrierter Salzsäure (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 2696, 2698). — Schwach grünliche Nadeln (aus Wasser). F: 221,5°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unscharf zwischen 80 und 124° (B., N., *B.* **36**, 2696). — Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Alkohol entstehen α-Oximino-β-[4-acetamino-benzoyl]-propionsäure-äthylester (s. u.) und 5-[4-Acetamino-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4385). Gibt mit Benzoldiazoniumchloridlösung in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat α.γ-Dioxo-β-[phenylhydrazono]-γ-[4-acetamino-phenyl]-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2065). — $Cu(C_{14}H_{14}O_5N)_2$. Grünliche Nadeln (aus heißem Alkohol).

α-Oximino-β-[4-acetamino-benzoyl]-propionsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben 5-[4-Acetamino-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4385) (B., N., *B.* **36**, 2697). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 177—178°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig und Aceton.

N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester] $C_{26}H_{24}O_{10}N_2 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon (S. 46) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von metallischem Natrium (B., N., *B.* **36**, 2699). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Beginnt bei 151° zu schmelzen, entwickelt bei 180—191° Gas, wird bei weiterem Erhitzen fest und schmilzt dann endgültig. Schwer löslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfällt durch Erhitzen mit 36%iger Natronlauge in 4-Amino-acetophenon und Oxalsäure.

2. ***Aminoderivat der β-Chinonyl-crotonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = (O:)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 816).

β-[3.6-Dianilino-chinonyl-(2)]-crotonsäure bezw. **Dianil der β-[3.6-Dioxy-chinonyl-(2)]-crotonsäure** $C_{22}H_{18}O_4N_2 = HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO}{CO\cdot C(NH\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ bezw. $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C(OH)}{C(OH)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chinonyl-crotonsäure (Bd. X, S. 816) und Anilin (Bd. XII, S. 59) in Alkohol (BORSCHE, *B.* **40**, 2736). — Dunkelfarbige, bläulichrot schimmernde Nädelchen. Zersetzt sich bei 232°. Löst sich in verd. Alkalilauge mit dunkelroter Farbe.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Aminoderivat der β-Acetyl-β-benzoyl-acrylsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2H$.

α-Amino-β-acetyl-β-benzoyl-acrylsäure-nitril, ms-[Aminocyanmethylen]-benzoylaceton $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):C(NH_2)\cdot CN$ ist desmotrop mit ms-[Iminocyanmethyl]-benzoylaceton $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CN$, Bd. X, S. 873.

2. Aminoderivat der β-Phenyl-γ-äthyliden-α.γ-diacetyl-buttersäure $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Phenyl-γ-[α-methylamino-äthyliden]-α.γ-diacetyl-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit δ-Methylimino-β-phenyl-α.γ-diacetyl-n-capronsäure-äthylester $CH_3\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. X, S. 875.

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_5$.

4-Anilino-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester $C_{17}H_{19}O_5N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot C{=}C(CO_2\cdot C_2H_5)}{OC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{>}CH_2$ ist desmotrop mit 4-Phenylimino-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Bd. XII, S. 538.

b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$.

2-Amino-1.1-äthylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4) (?) $C_{11}H_{13}O_5N = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(NH_2):C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (?) ist desmotrop mit 2-Imino-1.1-äthylen-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4)(?), Bd. X, S. 901.

c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_5$.

[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-oxalessigsäure-diäthylester $C_{25}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Oxalessigester (Bd. III, S. 782) auf Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 298; S., MAUGUIN, *C. r.* **143**, 427; *A. ch.* [8] **13**, 365). — Farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol (S., M.). — Geht beim Durchtränken mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in den Phenyl-benzochinolindihydrid-dicarbonsäure-diäthylester der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3299) über; bei längerer Einw. größerer Mengen kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht neben dieser Verbindung der entsprechende Phenyl-benzochinolin-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3300) (S., M.).

$CO_2\cdot C_2H_5$
$C = C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$NH \quad CH\cdot C_6H_5$

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Aminoderivat der α-Benzoyl-äthylen-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure $C_{11}H_8O_5 = HO_2C\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α-benzoyl-äthylen-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure $C_{11}H_9O_5N = HO_2C\cdot C(NH_2):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich auch von der desmotropen Form $HO_2C\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ ableiten lassen, s. Bd. X, S. 903 und 904 und Bd. XII, S. 538.

2. Aminoderivat der β-Phenyl-α-äthyliden-α'-acetyl-glutarsäure $C_{15}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Phenyl-α-[α-anilino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{25}H_{29}O_5N = CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Phenyl-α-[α-phenylimino-äthyl]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XII, S. 538.

e) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_5$.

$\alpha.\alpha'$-Bis-[α-anilino-benzyl]-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester $C_{35}H_{36}O_5N_2 = [C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2CO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 789) und 2 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in konz. Benzollösung (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 498; vgl. SCHIFF, *B.* **31**, 1390). — Krystallpulver. Der Schmelzpunkt schwankt je nach der Waschflüssigkeit, mit welcher das Pulver behandelt wird, zwischen 166° und 190°; Waschen mit Alkohol erhöht den Schmelzpunkt rasch (CH. M.). Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform (CH. M.). — Geht durch 1-stdg. Kochen mit Alkohol unter Verlust von 1 Mol. Anilin in N.$\alpha.\alpha'$-Triphenyl-γ-piperidon-$\beta.\beta'$-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3368) über (CH. M.).

4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_4O_6$.

1. ***Aminoderivate der Chinon-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_8H_4O_6 = (O:)_2C_6H_2(CO_2H)_2$.

3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) $C_8H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Erwärmen des 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitrils (s. u.) mit Kalilauge (NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1795). — Konz. Salzsäure zerlegt die Salze unter Bildung der Verbindung $C_8H_5O_4N_3$ (s. u.). Durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht 2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure (S. 640). — Monokaliumsalz $KC_8H_6O_5N_3$. Ziegelroter krystallinischer Niederschlag. — Dikaliumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser mit blutroter Farbe.

[Formel: CO_2H oben; $H_2N\cdot$, $:NH$; $O:$, $\cdot CO_2H$; NH_2 unten]

Verbindung $C_8H_5O_4N_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf das Monokaliumsalz der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) (s. o.) (N., P., *B.* **33**, 1796). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6) bezw. **5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure** $C_8H_8O_5N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Aus den Kaliumsalzen der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) und salzsaurem Hydroxylamin (N., P., *B.* **33**, 1797). — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 2.4.5.6-Tetraamino-isophthalsäure (S. 558) reduziert. — Natriumsalz $NaC_8H_7O_5N_4$. Gelbe Blättchen.

[I: CO_2H; $H_2N\cdot$, $:NH$; $HO\cdot N:$, $\cdot CO_2H$; NH_2. — II: CO_2H; $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$; $ON\cdot$, $\cdot CO_2H$; NH_2]

3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril, 3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-carbonsäure-(6) $C_8H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzamid (S. 640) mit Pottaschelösung, bis alles gelöst ist, fügt etwas fein verteilten Braunstein hinzu und zerlegt das nach dem Erkalten abgeschiedene Kaliumsalz mit Salzsäure (N., P., *B.* **33**, 1793). — Dunkelgelbe Nadeln. — Liefert durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandeln der hierbei entstehenden, nicht näher beschriebenen 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür 2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure (S. 640). — $NaC_8H_5O_3N_4$. — $KC_8H_5O_3N_4$. Kupferrote Krystalle.

[Formel: CN; $H_2N\cdot$, $:NH$; $O:$, $\cdot CO_2H$; NH_2]

3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril, 3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(6) bezw. **5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure-mononitril, 5-Nitroso-2.4.6-triamino-3-cyan-benzoesäure** $C_8H_7O_3N_5$, Formel I bezw. II. *B.* Aus den Alkalisalzen des 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitrils (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (N., P., *B.* **33**, 1794). — Geht durch Reduktion in 2.4.5.6-Tetraamino-3-cyan-benzoesäure (S. 558) über. — $KC_8H_6O_3N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Dunkelrote Krystalle.

[I: CN; $H_2N\cdot$, $:NH$; $HO\cdot N:$, $\cdot CO_2H$; NH_2. — II: CN; $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$; $ON\cdot$, $\cdot CO_2H$; NH_2]

2. ***Aminoderivate der Chinon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_8H_4O_6 = (O:)_2C_6H_2(CO_2H)_2$.

3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bezw. **3.6-Dioxy-chinon-diimid-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** $C_{12}H_{14}O_6N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von mit Alkohol befeuchtetem 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Bd. X, S. 902) mit alkoh. Ammoniak (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1311). — Goldglänzende Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270° (H., Z.). Sehr beständig; wird von Schwefeldioxyd und von Hydroxylamin nicht angegriffen (BÖNIGER, *B.* **21**, 1762). Mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.6-Diamino-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 645) (B.).

[I: $CO_2\cdot C_2H_5$; $H_2N\cdot$, $:O$; $O:$, $\cdot NH_2$; $CO_2\cdot C_2H_5$. — II: $CO_2\cdot C_2H_5$; $HN:$, $\cdot OH$; $HO\cdot$, $:NH$; $CO_2\cdot C_2H_5$]

3.6-Dianilino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bezw. **3.6-Dioxy-chinon-dianil-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** $C_{24}H_{22}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot N:)_2C_6(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Bd. X, S. 902) und Anilin (Bd. XII, S. 59) (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1312). — Granatrote Krystalle. F: 246°.

b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_6$.

3-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester $C_{24}H_{23}O_6N = C_6H_4{<}{}^{CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{CO \cdot C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Bd. X, S. 909) mit überschüssigem p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) in konzentrierter alkoholischer Lösung (LIEBERMANN, *B.* **32**, 920). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—124°. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Alkali ein blaues Kaliumsalz, aus dessen wäßr. Lösung Säuren gelbe Flocken fällen, die Tonerdebeizen schwach gelb anfärben.

c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_6$.

α.ζ-Bis-β-naphthylamino-γ.γ.δ.δ-tetraoxy-α.ζ-diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure-diäthylester, β.β.β'.β'-Tetraoxy-α.α'-bis-[α-(β-naphthylamino)-benzyl]-adipinsäure-diäthylester $C_{44}H_{44}O_8N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)_2-]_2$(?). *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Ketipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 835) und 2 Mol.-Gew. Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) in alkoh. Lösung (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 435). — Fast weiße Krystalle (aus Ligroin). F: 125°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

d) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_6$.

γ.δ-Diamino-α.ζ-dioxo-α.ζ-diphenyl-β.δ-hexadien-β.ε-dicarbonsäure-diäthylester $C_{24}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(NH_2)-]_2$. Vgl. α.ζ-Dioxo-γ.δ-diimino-α.ζ-diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure-diäthylester $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH)-]_2$, Bd. X, S. 936.

5. Aminoderivate einer Oxo-carbonsäure mit 8 Sauerstoffatomen.

x-Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 210°, α-[Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] $C_{17}H_9O_8N = H_2N \cdot C_{14}H_4(:O)_2(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Reduktion von α-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] (Bd. X, S. 936) mit Zinnchlorür, beide gelöst in Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 133). — Dunkelrote Blättchen (aus Wasser). F: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

x-Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 255°, β-[Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] $C_{17}H_9O_8N = H_2N \cdot C_{14}H_4(:O)_2(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Reduktion von β-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] (Bd. X, S. 936) mit Zinnchlorür und Kalilauge (E., *J. pr.* [2] **41**, 137). — Tiefrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 255°. Löslich in Wasser und Alkohol.

6. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.

3.6-Diamino-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester bezw. **3.6-Dioxy-chinondiimid-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester** $C_{20}H_{26}O_{10}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) und alkoh. Ammoniak in der Kälte (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 40). — Rote Nadeln. F: 159—160°. Löslich in alkalischen, unlöslich in sauren Flüssigkeiten.

I. $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; $H_2N \cdot$, $:O$, $O:$, $\cdot NH_2$; $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$

II. $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; $HN:$, $\cdot OH$, $HO \cdot$, $:NH$; $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$

N. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_4$.

Amino - [campheryl - (3)] - glykolsäure, „Camphoformolamincarbonsäure" $C_{12}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Derivate s. bei Derivaten der „Campheroxalsäure", Bd. X, S. 798.

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C\cdot CH$——$CH\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Aminoderivat der 3-Oxy-benzoylameisensäure $C_8H_6O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 950).

4-Amino-3-methoxy-benzoylameisensäure, 4-Amino-3-methoxy-phenylglyoxylsäure $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure (S. 645) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* **1901** I, 237). — Gelbe Platten (aus Wasser). Färbt sich von 125° ab dunkler, sintert gegen 140° und schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.

$CO\cdot CO_2H$ / $\cdot O\cdot CH_3$ / NH_2

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. *Aminoderivate der β-[2-Oxy-benzoyl]-propionsäure* $C_{10}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β - [4 - Dimethylamino - 2 - oxy - benzoyl] - propionsäure $C_{12}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Amids mit Ätzalkali (WEINSCHENK, *C.* **1903** II, 1433). — Schmilzt gegen 190°. Leicht löslich in Alkohol. Schwer löslich in verd. Essigsäure, etwas leichter in Salzsäure; leicht löslich in Natriumcarbonat. — Liefert beim Kondensieren mit m-Amino-phenolen Bernsteinsäurerhodamine, mit mehrwertigen Phenolen Bernsteinsäurerhodole.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $\cdot OH$ / $N(CH_3)_2$

Amid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 9,9 g Succinimid (Syst. No. 3201), 13,7 g 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und 12—14 g Borsäure auf 150—175° (W., *C.* **1903** II, 1433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217—220° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löslich in Säuren und in Ätzalkalien.

2. *Aminoderivate der Phenyl-acetyl-glykolsäure* $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester, α-Oxy-α-[4-dimethylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt während einiger Minuten äquimolekulare Mengen Dimethylanilin und α.β-Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743) in Eisessig auf 100° (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 847). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 81°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Cupriacetat bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure zu 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-methylester (S. 651) oxydiert. Wäßr. Kalilauge spaltet in Essigsäure, Methylalkohol und 4-Dimethylamino-phenylglykolsäure (4-Dimethylamino-mandelsäure S. 600); 90° warme konzentrierte Schwefelsäure spaltet in 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31), Kohlenoxyd, Essigsäure und Methylalkohol.

[4-Diäthylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester, α-Oxy-α-[4-diäthylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester $C_{15}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylanilin und α.β-Dioxo-buttersäure-methylester in Eisessig bei 100° (G., B., *C. r.* **148**, 847). — Prismen. F: 56°.

c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_4$.

4-p-Phenetidino-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{24}H_{27}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C{<}^{CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}_{CH\text{———————}CO}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 4-[4-Äthoxy-phenylimino]-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XIII, S. 498.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate der 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[4-Methylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Methylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Phthalimid (Syst. No. 3207) mit 3-Methylamino-phenol (Bd. XIII, S. 404) in Gegenwart von Borsäure auf 150—160° und verseift das entstandene rohe Amid der 2-[4-Methylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure mit verd. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; *C.* **1905** II, 729). — F: 178—179°.

$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) durch Kochen in Benzol-Lösung (BINDSCHEDLER, D. R. P. 85931; *Frdl.* **4**, 261) oder durch Verschmelzen bei 100° (BI., D. R. P. 87068; *Frdl.* **4**, 262). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser;

I. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}^{C(C_6H_4\cdot CO\cdot O)}_{O}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ II. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3{<}^{C(C_6H_4\cdot CO\cdot O)}_{O}{>}C_6H_3{:}N(CH_3)_2$

löslich in heißer Sodalösung (BI., D. R. P. 85931). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 4'-Dimethylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 630) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 203). Gibt mit 1 Mol.-Gew. 3-Dimethylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Tetramethylrhodamin (Formel I bezw. II) (Syst. No. 2933) (BI., D.R.P. 85931). Über weitere Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 575, 576, 577, 578. — Calciumsalz. Tafeln (BI., D. R. P. 85931). — Bariumsalz. Nadeln (BI., D. R. P. 85931).

2-[4-Äthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Äthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Amid durch Kochen mit verd. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; *C.* **1905** II, 729). — Schmilzt bei 152—153° unter Rotfärbung; in verd. Alkalien und in Mineralsäure löslich (B. A. S. F.). — Kondensiert sich mit Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) zu einem Produkt, das mit konz. Schwefelsäure einen grünen Farbstoff der Cöruleinreihe liefert (BAYER & Co., D. R. P. 196752; *C.* **1908** I, 1437). — Hydrochlorid. Nadeln (B. A. S. F.).

Amid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) und 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) in Gegenwart von Borsäure bei 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; *C.* **1905** II, 729). — Brauner gelatinöser Niederschlag (aus der Lösung des Hydrochlorids durch Sodalösung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Hydrochlorid. Bräunlichrotes krystallinisches Pulver.

2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{19}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und der äquimolekularen Menge 3-Diäthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) beim Kochen in Toluol (BINDSCHEDLER, D. R. P. 85931; *Frdl.* **4**, 261) oder beim Verschmelzen bei 100° (BI., D. R. P. 87068; *Frdl.* **4**, 262). — Nadeln. F: 203° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol (HALLER, GUYOT, *C. r.* **126**, 1251). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge (H., G., *C. r.* **126**, 1251) oder mit Zink und Salzsäure (H., G., *Bl.* [3] **25**, 204) entsteht 4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-

carbonsäure-(2) (S. 630). 2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure gibt bei der Kondensation mit Pyrogallol, Resorcylsäure, Gallussäure, Tannin oder Gallussäureamid in Gegenwart von Schwefelsäure beizenfärbende Farbstoffe der Phthaleinreihe (CASSELLA & Co., D. R. P. 122352, 123077; *C.* **1901** II, 251, 798). Bei der Kondensation mit Oxyhydrochinon entsteht ein Produkt, das mit Schwefelsäure einen grünen Farbstoff der Cöruleinreihe liefert (BAYER & Co., D. R. P. 196752; *C.* **1908** I, 1437). 2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit m-Dialkylamino-phenolen Rhodamine (Bl., D. R. P. 85931). Auch die Kondensation mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 598) führt zu einem Rhodaminfarbstoff (Basler Chem. Fabr. 132066; *C.* **1902** II, 171; vgl. *Schultz, Tab.* No. 576). Mit 4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574) erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak Kondensation zu einem Farbstoff der Rhodolreihe, der tannierte Baumwolle in gelbroten Tönen färbt (Bl., D. R. P. 96108; *Frdl.* **5**, 229).

3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 100 g 3-Dimethylamino-phenol mit 160 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) auf dem Wasserbade (SEVERIN, *Bl.* [3] **29**, 60). — Krystalle. F: 191°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Toluol. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in 5.8-Dichlor-3-dimethylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) über. Geht beim Erhitzen mit der berechneten Menge 3-Dialkylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in die entsprechenden Rhodamine über.

3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{17}O_4NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und 3-Diäthylamino-phenol in Toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 118077; *C.* **1901** I, 602). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform; löslich in Sodalösung. — Durch Kondensation mit Oxy-naphthalin-sulfonsäuren, z. B. mit Chromotropsäure (Bd. XI, S. 307) in Gegenwart von Schwefelsäure entstehen Farbstoffe, die direkt als Säurefarbstoffe verwendbar sind.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{15}O_4NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 3-Diäthylamino-phenol (Höchster Farbw., D. R. P. 118077; *C.* **1901** I, 602; HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] **25**, 746). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°; leicht löslich in Eisessig, löslich in den Alkoholen, schwer löslich in Benzol und Toluol (H., U.). — Liefert mit Oxy-naphthalin-sulfonsäuren, z. B. Chromotropsäure (Bd. XI, S. 307) in Gegenwart von Schwefelsäure Farbstoffe, die direkt als Säurefarbstoffe verwendbar sind (H. F.). Kondensiert sich mit 3-Dimethylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu dem entsprechenden Rhodamin (Syst. No. 2933) (H., U.).

2. ***Aminoderivat der 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 970).

2-[3.5-Diamino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Diamino-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-[3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 971) mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Körnige Krystalle. Schmilzt bei 215° unter Abspaltung von Wasser und Übergang in 1.3-Diamino-2-methoxy-anthrachinon (S. 277). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Benzol, Toluol oder Xylol. Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren.

H_2N CO_2H $CH_3 \cdot O \cdot$ —CO— H_2N

e) Aminoderivate einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$.

2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 979) in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid und reduziert die entstandene Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 416; Clayton Aniline Co., D. R. P. 183629; *C.* **1907** II, 367). — Krystallinisches Pulver; sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, ziemlich in Eisessig oder Alkohol; in Natriumcarbonat braungelb löslich (CL. A. Co.). — Geht beim Erhitzen für sich (Cl. A. Co.) oder beim Kochen in Nitrobenzol (B., F., TH., W.) in 10-Amino-9-oxy-naphthacenchinon (S. 280) über. Dieser Übergang findet teilweise schon beim Lösen von 2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in heißer Essigsäure statt (B., F., TH., W.). — $C_{18}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol) (B., F., TH., W.).

$\cdot OH$ CO_2H $H_2N \cdot$ —CO—

3 oder 6-Amino-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel I oder II. *B.* Man reduziert die entsprechende Nitroverbindung (Bd. X, S. 981) mit Ferrosulfat und

I. ·OH, —CO—, CO_2H, NH_2 II. ·OH, —CO—, HO_2C NH_2

Natriumcarbonat (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1590). — Graues Pulver (aus der Lösung in Natriumcarbonat durch Schwefelsäure gefällt). F: 167—170°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün; die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett.

4 oder 5-Amino-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N$, Formel III oder IV. *B.* Aus der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 981) durch Reduktion mit

III. ·OH, —CO—, CO_2H, NH_2 IV. ·OH, —CO—, CO_2H, ·NH_2

Ferrosulfat in Gegenwart von Natriumcarbonat (B., F., W., *Soc.* **91**, 1591). — Gelbes Pulver. F: 160—163°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$.

3-Amino-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure bezw. **4-Amino-3-oxy-6.7-dimethoxy-phthalid** $C_{10}H_{11}O_5N$, Formel I bezw. II, **Amino-opiansäure.** *B.* Beim Kochen einer

I. NH_2, ·CHO, $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot CO_2H$, $O\cdot CH_3$ II. NH_2, ·CH(OH)>O, —CO, $CH_3\cdot O\cdot$, $O\cdot CH_3$

wäßr. Lösung von 1 Tl. Nitrosoopiansäure (Bd. X, S. 996) mit der Lösung von 5 Tln. Zinnchlorür in 18 Tln. Salzsäure (D: 1,19) (KLEEMANN, *B.* **20**, 876). — Beginnt bei 220° sich zu bräunen. Löst sich in Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser mit blauvioletter Farbe. Die wäßr. Lösung des nicht näher beschriebenen Ammoniumsalzes wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_{24}H_{24}O_{11}N_2$ (s. u.). — $C_{10}H_{11}O_5N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_{11}N_2$. *B.* Beim Behandeln von Aminoopiansäure mit Essigsäureanhydrid (KLEEMANN, *B.* **20**, 877). — Körnig-krystallinisch. Schmilzt bei 232—233° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig. Löslich in Natronlauge.

b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_5$.

4 oder 5-Oxy-2-[4-amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_5N$, Formel I oder II. *B.* Man kuppelt Benzoldiazoniumchlorid und 4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 1011) in alkal. Lösung und reduziert die entstandene Azoverbindung

I. ·OH, H_2N·, —CO—, CO_2H, OH II. ·OH, H_2N·, —CO—, CO_2H, ·OH

mit Zinnchlorür und Salzsäure (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 423). — Schwer löslich in Benzol. Löslich in Sodalösung; wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Liefert beim Erhitzen in Eisessig oder Nitrobenzol 10-Amino-2.9-dioxy- oder 9-Amino-2.10-dioxy-naphthacenchinon (S. 293).

O. Amino-sulfinsäuren.

Aminoderivate der Monosulfinsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$.

1. Aminoderivate der Benzolsulfinsäure $C_6H_6O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2H$ (Bd. XI, S. 2).

3-Amino-benzol-sulfinsäure-(1), Anilin-sulfinsäure-(3) $C_6H_7O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1) (S. 695) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, *A.* **278**, 252). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 210°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Erwärmen mit Säuren entstehen 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 688) und 3.3'-Diamino-diphenyldisulfoxyd (Bd. XIII, S. 426). Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1) über. — $AgC_6H_6O_2NS$. Prismen.

4-Dimethylamino-benzol-sulfinsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfinsäure-(4) $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Neben einer isomeren Verbindung $C_8H_{11}O_2NS$ (Bd. XII, S. 155), beim Zersetzen der durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin in stark verd. Petrolätherlösung entstehenden Verbindung $C_{16}H_{22}ON_2Cl_2S$ (Bd. XII, S. 155) mit Eiswasser (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 142). — Die freie Säure ist sehr wenig beständig; wird sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen abgeschieden, so zerfällt sie in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfoxyd (Bd. XIII, S. 538) und schweflige Säure. — $NaC_8H_{10}O_2NS + aq$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_8H_{10}O_2NS + aq$? Tafeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft.

4-Diäthylamino-benzol-sulfinsäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfinsäure-(4) $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Neben Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) und 4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 540) bei der Zersetzung der durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin in Benzol entstehenden Verbindung $C_{20}H_{30}ON_2Cl_2S$ (Bd. XII, S. 166) mit Eiswasser (MICHAELIS, SCHINDLER, *A.* **310**, 153). — Die freie Säure gibt beim Erwärmen mit Säuren Schwefeldioxyd und 4.4'-Bis-diäthyl-amino-diphenylsulfoxyd (Bd. XIII, S. 540). — $NaC_{10}H_{14}O_2NS$. Krystalle (aus absol. Alkohol). — $KC_{10}H_{14}O_2NS$. Krystalle.

2. Aminoderivate der Monosulfinsäuren $C_7H_8O_2S$.

1. ***Aminoderivat der Toluol-sulfinsäure-(2)*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (Bd. XI, S. 8).

4-Amino-toluol-sulfinsäure-(2) $C_7H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 347). — Prismen oder Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 240°; fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,46 Tle. Säure (L., H.). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (L., H.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., H., *A.* **221**, 355; vgl. auch L., *A.* **278**, 255. Beim Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 89) (L., H.). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von absol. Alkohol und Erwärmen der entstandenen Diazoverbindung mit absol. Alkohol in 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) überführen (L., H.). Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2) über (L., H.). — $KC_7H_8O_2NS$. Prismen (L., H.). — $Ba(C_7H_8O_2NS)_2 + aq$. Nadeln. Hält bei 130° noch 2 Mol. Krystallwasser zurück (L., H.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, SO_2H, NH_2)

2. ***Aminoderivate der Toluol-sulfinsäure-(4)*** $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ (Bd. XI, S. 9).

2-Amino-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_9O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von 2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4) (S. 730) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 361). — Tafeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen; 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 12° 0,1476 g Säure; kaum löslich in Alkohol; unlöslich in Äther und Benzol

(Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, SO_2H)

(L., P.). — Zersetzt sich durch Salzsäure: L., P., *A.* **221**, 364; vgl. auch L., *A.* **278**, 255. Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas: L., P. Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4) über (L., P.). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol und Kochen der entstandenen Verbindung mit Alkohol in 2-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 253) überführen (L., P.). — $AgC_7H_8O_2NS$. Nadeln (L., P.). — $Ba(C_7H_8O_2NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (L., P.).

2.6-Diamino-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_{10}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) (S. 732) mit konz. Salzsäure (PERL, *B.* **18**, 69). — Nadeln mit 1 H_2O. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 0,0474 g wasserfreie Säure. Unlöslich in Alkohol, Äther und Essigsäure; löslich in Mineralsäuren. — Geht beim Behandeln mit Schwefelammonium in 2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) über. — $Pb(C_7H_9O_2N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

CH_3 / $H_2N\cdot$ ⬡ $\cdot NH_2$ / SO_2H

b) Aminoderivat einer Monosulfinsäure $C_nH_{2n-22}O_2S$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4) $C_{24}H_{28}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 322) in Gegenwart von Schwefelsäure und Eintragen von Kupferpulver in die mit Schwefeldioxyd gesättigte Diazoniumsalzlösung unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 95830; *Frdl.* **5**, 44). — Natriumsalz. Grünliche Blättchen. — Kaliumsalz. Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser.

$(CH_3)_2N\cdot$ ⬡ $\cdot CH\cdot$ ⬡(CH_3) $\cdot SO_2H$ / ⬡ / $N(CH_3)_2$

P. Amino-sulfonsäuren.

In diese Klasse gehören u. a. die zahlreichen Mono- und Polysulfonsäuren der beiden Naphthylamine und der Polyaminonaphthaline. Entsprechend den „Leitsätzen für die systematische Anordnung" erfolgt die Einteilung und Anordnung dieser Aminonaphthalinsulfonsäuren in diesem Handbuche nach den zugrunde liegenden Naphthalinsulfonsäuren (vgl. Bd. I, S. 17).

Jede einzelne Verbindung ist in Übereinstimmung mit dem von R. STELZNER bearbeiteten „Literatur-Register der Organischen Chemie" unter zweierlei Namen aufgeführt; im einen ist die Stellung der Sulfogruppen mit möglichst kleinen Ziffern ausgedrückt, im anderen die Stellung der Aminogruppen. Die Umdeutung eines nach der einen Art bezifferten Namens in den gleichbedeutenden Namen der anderen Art sowie die schnelle Auffindung einer gesuchten Verbindung werden durch die folgende Übersicht erleichtert.

Übersicht der Aminonaphthalinsulfonsäuren.
(Vgl. auch die Anmerkungen auf S. 919).

		Seite
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.4-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7)	793
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 7.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.6)	789
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5.6-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3)	785
1.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5.7-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3)	785
1.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 6.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3)	786
1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 4.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.6)	791
1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	. . . .	793
1.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 3.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.6)	789
1.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 3.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.5)	787
1.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 4.5-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7)	793
1.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(4.5?)	= 4.5-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.8?)	790
2.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 6.7-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3)	785
2.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	. . . .	794
2.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.6-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7)	793
1.8-Diamino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.5)	= 4.5-Diamino-naphthal.-trisulfons.-(1.3.8)	802

Systematische Untersuchungen über Bildung von Aminonaphthalin-sulfonsäuren (bezw. deren N-Alkyl- oder N-Aryl-Derivaten) durch Erhitzen von Oxynaphthalinsulfonsäuren mit Natriumdisulfitlösung und Behandlung der entstandenen Schwefligsäureester mit Ammoniak (bezw. Aminen), sowie über die umgekehrte Reaktion — Umwandlung von Aminonaphthalinsulfonsäuren in Oxynaphthalinsulfonsäuren durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung und Zersetzung der entstandenen Schwefligsäureester mit Alkalien — siehe: Bucherer, *J. pr.* [2] **69**, 49; **70**, 345; Bu., Stohmann, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 433; Bu., Seyde, *J. pr.* [2] **75**, 251; Bu., Uhlmann, *J. pr.* [2] **80**, 202; vgl. dazu Bayer & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* **5**, 164; *C.* **1900** II, 359; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 115335, 117471, 120016, 121683, 122570, 125589, 126136, 132431, 134401; *Frdl.* **6**, 185, 186, 187, 189, 190, 192, 193, 194, 196; *C.* **1901** I, 349, 1074; II, 74, 670, 1136, 1138, 1244; **1902** II, 81, 868.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Aminoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 26).

Monoaminoderivate der Benzolsulfonsäure.

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(2), Orthanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Phenylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 578) durch Umlagerung mittels Schwefelsäure in kalter Eisessiglösung (Bamberger, Kunz, *B.* **30**, 2276). Aus 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Goldschmidt, Sunde, *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6, 10, 40). Durch Kochen eines Alkalisalzes der 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinkstaub und Wasser (Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 556; vgl. Goldschmidt, Eckardt, *Ph. Ch.* **56**, 411 Anm. 3). Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung (Wo.). Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Schwefelammonium (Limpricht, *A.* **177**, 79; Berndsen, Li., *A.* **177**, 98). Die durch Nitrieren von Benzolsulfonsäure und Reduktion mit Schwefelammonium erhaltenen Aminobenzolsulfonsäuren können nach dem Umkrystallisieren mechanisch getrennt werden; die leichteren Krystalle der m-Säure werden abgeschlämmt; der Rückstand wird bei 100° getrocknet, wodurch die p-Säure ihr Krystallwasser verliert und zu Pulver zerfällt; sie wird durch Absieben von den Krystallen der o-Säure getrennt (Bahlmann, *A.* **186**, 308; vgl. Franklin, *Am.* **20**, 457). Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf N-Phenyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932) in 60%igem Alkohol oder in Wasser (Bretschneider, *J. pr.* [2] **55**, 286, 291; Bamberger, Rising, *B.* **34**, 249). Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684) durch 8-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Druckrohr auf 110° (Thomas, *A.* **186**, 128) oder durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge (Bindschedler, D. R. P. 84141; *Frdl.* **4**, 90; Kreis, *A.* **286**, 386; vgl. Gerilowski, *B.* **29**, 1075; Boyle, *Soc.* **95**, 1698). Bei tropfenweisem Hinzufügen von Natriumhypobromitlösung zu einer alkal. Lösung der Benzamid-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 371) bei 80° (Bradshaw, *Am.* **35**,

339). — Wasserfreie rhomboederähnliche Krystalle oder vierseitige Säulen mit $^1/_2$ H_2O. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BE., LI.). Unlöslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (BE., LI.). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 1,060 g (BE., LI.), bei 15° 1,50 g (KR.) wasserfreie Säure. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,436 g (BAH.), bei 19° 1,568 g (TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,3 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 406). — Verhalten gegen Kaliumpermanganat: LI., *B.* **18**, 1421; WO., *J. pr.* [2] **66**, 557. Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung der Anilin-sulfonsäure-(2) oder ihres Bariumsalzes entstehen 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LI., *A.* **181**, 196; vgl. BE., LI.; BAH.). Beim Eintragen von Chlorjod in die gekühlte salzsaure Lösung entstehen 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 685) und 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 685) (BOYLE). Anilin-sulfonsäure-(2) lagert sich bei 7-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° in Anilin-sulfonsäure-(4) um (BAM., KU.). Beim 4-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2) mit rauch. Schwefelsäure auf 170—180° entsteht Anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 778) (ZANDER, *A.* **198**, 17). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so erhält man Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] **31**, 642). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und von verd. Schwefelsäure auf 1 Mol.-Gew. Anilin-sulfonsäure-(2) (GE.) oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension von Anilin-sulfonsäure-(2) (FR.) entsteht o-Diazo-benzol-sulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S$ (Syst. No. 2202). Reagiert mit Formaldehyd und Blausäure unter Bildung von Phenylglycin-o-sulfonsäure (S. 683) (BRA., *Am.* **35**, 342). — $NH_4C_6H_6O_3NS$. Krystalle (BRE.). — $KC_6H_6O_3NS + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (BAH.). — $Cu(C_6H_6O_3NS)_2$. Grün, krystallinisch (BRE.) — $AgC_6H_6O_3NS$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (BAH.). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (BE., LI.). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (TH.). — $Pb(C_6H_6O_3NS)_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen oder Prismen. 100 ccm wäßr. Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (BE., LI.).

Amid $C_6H_8O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 68) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 4). — Tafeln und Prismen (aus Wasser). F: 152,5—153,5°. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Liefert mit Ameisensäure bei 100° die Verbindung $C_6H_4 \langle {NH \cdot CH \atop SO_2 \cdot N} $ bezw. $C_6H_4 \langle {N{=}CH \atop SO_2 \cdot NH}$ (Syst. No. 4491). — $C_6H_8O_2N_2S + HCl$. Nadeln.

2-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. CLAASZ, *A.* **380** [1911], 312; HALBERKANN, *B.* **54** [1921], 1836. — *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-acetanilid (Bd. XII, S. 245) mit Schwefelsäure auf 140—150°, neben Methandisulfonsäure (Bd. I, S. 579) (SMYTH, *B.* **7**, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei; zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen (S.). Die Salze sind äußerst leicht löslich (S.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + H_2O$ (S.).

Über eine durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin hergestellte, vielleicht mit N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2) zu identifizierende Säure vgl. LIMPRICHT, MUNDELIUS, *B.* **7**, 1350; EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 609; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 417; HALBERKANN, *B.* **54** [1921], 1836.

Amid $C_7H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben [N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid (s. u.) beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 8). — Nädelchen (aus Wasser). F: 114,5—115,5°.

2-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxyd (Bd. XII, S. 156) bei 0°, neben N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699), Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141), 2-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 362) (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1883, 1893). — Nadeln (aus sehr wenig Wasser). F: 229—230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid $C_8H_{12}O_2N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben [N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid (s. o.) beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 8). — Tafeln (aus Wasser). Monoklin (SÖDERSTRÖM). F: 105,5—106,5°.

2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-amid und

Acetanhydrid bei 100° (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 6). — Flächenreiche Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (SÖDERSTRÖM). F: 145—148°. — Geht bei 200° unter Wasserverlust in die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot C\cdot CH_3}_{SO_2\cdot N}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{N{=}C\cdot CH_3}_{SO_2\cdot NH}$ (Syst. No. 4491) über.

2-[Acetylmethylamino]-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Methyl-N-acetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus [N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid und Acetanhydrid bei 100° (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 12). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 160°; F: 174—177°. — Geht bei 190—200° unter Wasserverlust in die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3}_{SO_2 - N}$ (Syst. No. 4491) über.

2-Diacetylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N.N-Diacetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid $C_{10}H_{12}O_4N_2S = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid mit überschüssigem Acetanhydrid (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 8). — Prismen (aus Alkohol). F: 191,5—192,5°.

2-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1)-ureid $C_8H_{10}O_4N_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-amid, Kaliumcyanat und Salzsäure (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **27** II, No. 1, S. 12). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°.

2-[Carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylglycin-o-sulfonsäure $C_8H_9O_5NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 8,65 g Anilin-sulfonsäure-(2) mittels 3,25 g wasserfreien Kaliumcarbonats in 50 ccm heißem Wasser, versetzt mit 10 ccm Salzsäure (D: 1,16) und dann mit konz. Kaliumcyanidlösung, bis das Gemisch gegen Kongopapier neutral ist; die hierauf mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit 3,75 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und erst ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach Zugabe einer konz. wäßr. Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung gekocht (BRADSHAW, *Am.* **35**, 342). — Krystalle. — Saures Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser.

4-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Sulfat des 3-Chloranilins (Bd. XII, S. 602) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (POST, MEYER, *B.* **14**, 1607; CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 105) neben (nicht rein erhaltener) 3-Chlor-anilin-sulfonsäure-(4) (CL., B.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (P., M.; CL., B.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 131; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212939; *C.* **1909** II, 1397. — Salze: P., M. $NaC_6H_5O_3NClS + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $NaC_6H_5O_3NClS + 2 H_2O$. Nadeln. $Sr(C_6H_5O_3NClS)_2 + 9 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol.

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot NH_2$, Cl)

5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Sulfamidsäure mit 3 Tln. 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) auf 230° (PAAL, *B.* **34**, 2753). Wurde von CLAUS, MANN, *A.* **265**, 94 aus 4-Chlor-anilin mit rauchender Schwefelsäure (15% SO_3) neben 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) erhalten. — Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert nach CL., M. in Prismen mit $2 H_2O$. Zersetzt sich bei 280° (P.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfersalzen unter Druck Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202565; *C.* **1908** II, 1307). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135842; *C.* **1902** II, 1231). — $AgC_6H_5O_3NClS$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (P.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.).

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot NH_2$, Cl·)

6-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit Ferrohydroxyd (POST, MEYER, *B.* **14**, 1607; CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 100). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser (P., M.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + 7{}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., M.).

(Formel: Benzolring mit SO_3H, Cl·, $\cdot NH_2$)

4.5-Dichlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 626) durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure (23% SO_3) und Erwärmen auf 110—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162635; *C.* **1905** II, 1142) oder durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Schwefelsäure auf ca. 215°, vorteilhaft im Backofen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172461; *C.* **1906** II, 479) bezw. durch Erhitzen des sauren 3.4-Dichlor-anilin-sulfats auf 200° (B. A. S. F.). Aus 4.5-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (B. A. S. F.; A.-G. f. A., D. R. P. 175022; *C.* **1906** II, 1536). — Nadeln (aus heißem Wasser). 1 Tl. löst sich in 294 [nicht 29,4 (J. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung)] Tln. Wasser von 15° (A.-G. f. A., D. R. P. 175022). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. Wasser bei 20°, in 200 Tln. siedendem Wasser (A.-G. f. A., D. R. P. 172461). Liefert eine Diazoverbindung, die farblos und gleichfalls sehr wenig löslich in Wasser ist (B. A. S. F.; A.-G. f. A., D. R. P. 172461). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.; Höchster Farbw., D. R. P. 165823; *C.* **1906** I, 621. — Salze: A.-G. f. A., D. R. P. 172461. Natriumsalz. Blättchen. — Kaliumsalz. Krystalle. — Kupfersalz. Gelbgrüne Krystalle.

SO_3H; $\cdot NH_2$; $Cl\cdot$; Cl

5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung des Bariumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681), neben 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LIMPRICHT, *A.* **181**, 196). Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen äthylschwefelsauren Salzes des 4-Brom-anilins (Bd. XII, S. 636) (NOELTING, *B.* **8**, 1095). Aus 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch Reduktion mit Schwefelammonium oder besser mit Zinn und Salzsäure (THOMAS, *A.* **186**, 126). Man erhitzt 20 g 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) mit 10 g konz. Schwefelsäure bis zum Erstarren der Schmelze und dann noch 1 Stde. lang auf 170—180° (KREIS, *A.* **286**, 381). — Wasserfreie Blättchen oder Nadeln mit 1 H_2O (K.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 12° 0,431 g, bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, *A.* **186**, 311), bei 22° 0,595 g wasserfreie Säure (TH.). 100 ccm der Lösung enthalten bei 15° 0,419 g krystallwasserhaltige Säure und 0,393 g der wasserfreien Säure (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,67\times10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 408). — Gibt mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (NOE.). — $KC_6H_5O_3NBrS$. Leicht löslich in Wasser (TH.). — $AgC_6H_5O_3NBrS$ (K.). — $Ba(C_6H_5O_3NBrS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (TH.). — $Pb(C_6H_5O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwerer löslich in Wasser als Kalium- und Bariumsalz (TH.).

SO_3H; $\cdot NH_2$; $Br\cdot$

5-Brom-2-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-phenylglycin-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_5NBrS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit Kaliumcyanid und Formaldehyd, analog der Phenylglycin-o-sulfonsäure (S. 683) (BRADSHAW, *Am.* **35**, 343). — Krystallflocken. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure. — $KC_8H_7O_5NBrS$. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus heißem Wasser), verliert das Wasser beim Liegen an der Luft. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser.

4-Brom-phenylglycinmethylester-sulfonsäure-(2) $C_9H_{10}O_5NBrS = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eindampfen der Lösung von 4-Brom-phenylglycin-sulfonsäure-(2) in absol. Methylalkohol (BR., *Am.* **35**, 343). — Unlöslich in Äther. Wird beim Kochen mit Natronlauge verseift.

3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 75) durch Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure (LENZ, *A.* **181**, 36). Beim Bromieren der Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) oder ihres Bariumsalzes, neben 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LIMPRICHT, *A.* **181**, 196, 198).— Krystallisiert wasserfrei in Tafeln oder mit 1 H_2O in Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser (LI.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10,5° 3,04 g wasserfreie Säure (LI.). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 408. — Gibt mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-anilin (LI.). — $NaC_6H_4O_3NBr_2S + H_2O$. An der Luft verwitternde Prismen oder körnige luftbeständige Krystalle. 100 g wäßr. Lösung halten bei 12,2° 3,55 g wasserfreies Salz (LI.). — $KC_6H_4O_3NBr_2S + H_2O$. Nadeln (LI.). — $Ca(C_6H_4O_3NBr_2S)_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (LI.). — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. 100 g wäßr. Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (LI.). —

SO_3H; $\cdot NH_2$; $Br\cdot$; $\cdot Br$

$Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (LE.). — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser (LI.). — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + PbO + 4 H_2O$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (LE.).

4.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 279). — Tafeln. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (S.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10° 0,1089 g, bei 24° 0,1525 g Säure (S.). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 408. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert (S.). — Salze: S. $NH_4C_6H_4O_3NBr_2S + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_4O_3NBr_2S + 2 H_2O$. Blätter. Sehr leicht löslich in heißem, viel weniger in kaltem Wasser. — $AgC_6H_4O_3NBr_2S$. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,0531 g, bei 16° 0,0560 g Salz. — $Ca(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 4 H_2O$. Säulen. — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + H_2O$. Prismen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,6696 g, bei 16° 0,6887 g wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + H_2O$. Drusenförmige Prismen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,1095 g, bei 16° 0,1179 g wasserfreies Salz.

(Formel: SO_3H; NH_2; Br; Br)

3.4.5-Tribrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_3NBr_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit Zinn und konz. Salzsäure (LENZ, *A.* **181**, 43). — Nadeln mit 1 H_2O. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 409. — $Ba(C_6H_3O_3NBr_3S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

(Formel: SO_3H; NH_2; Br; Br; Br)

3.4.5.6-Tetrabrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3.4.5.6-Tetrabrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_3NBr_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 302). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,0298 g wasserfreie Säure. Verliert bei 125° das Krystallwasser und beginnt bei 130° sich zu zersetzen. Wird beim Erhitzen mit Wasser bei 135° zersetzt. — $KC_6H_2O_3NBr_4S + H_2O$. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,1056 g wasserfreies Salz. — $Ca(C_6H_2O_3NBr_4S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln und Tafeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,1230 g wasserfreies Salz. — $Ba(C_6H_2O_3NBr_4S)_2 + H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,0154 g wasserfreies Salz.

(Formel: SO_3H; Br; NH_2; Br; Br; Br)

5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von 16,3 g Chlorjod in eine gekühlte Lösung von 17,3 g Anilin-sulfonsäure-(2) in ca. $1^3/_4$ l Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure, neben etwas 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.) (BOYLE, *Soc.* **95**, 1698). Aus dem Kaliumsalz der 5-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (B., *Soc.* **95**, 1700). — Platten (aus Wasser). — Gibt mit konz. Jodwasserstoffsäure bei 170° im geschlossenen Rohr wenig p-Dijod-benzol (Bd. V, S. 227). Gibt mit Chlorjod in verdünnter salzsaurer Lösung 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.).

(Formel: SO_3H; NH_2; I)

3.5-Dijod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NI_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf Anilin-sulfonsäure-(2) in verdünnter salzsaurer Lösung, neben 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) (B., *Soc.* **95**, 1698). Bei der Einw. von Chlorjod auf 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) in verdünnter salzsaurer Lösung (B., *Soc.* **95**, 1713). — Violette Nadeln.

(Formel: SO_3H; NH_2; I; I)

4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) mit rauchender, SO_3-Krystalle enthaltender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, *A.* **205**, 102; BOYLE, *Soc.* **95**, 1708). — Gelbbraune Prismen. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,5 \times 10^{-3}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 611). — $Ca(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 4H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (P., H.). — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2 H_2O$. Dunkelbraune Spieße (aus Wasser). Löslich in 6—8 Tln. siedendem Wasser (P., H.).

(Formel: SO_3H; NH_2; NO_2)

5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 120—140° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3789). — Gelbe Kryställchen. — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Lackrot P (Höchster Farbw., D. R. P. 128456; *C.* **1902** I, 550; *Schultz, Tab.* No. 132). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner: KALLE & Co., D. R. P. 126671, 133714; *C.* **1902** I, 84; II, 615; BAYER & Co., D. R. P. 212973; *C.* **1909** II, 946; *Schultz, Tab.* No. 133. — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + H_2O$ (P. F.).

SO_3H; NH_2; O_2N

Amid $C_6H_7O_4N_3S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr bei 120° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3790). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210°.

5-Nitro-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit Dimethylamin in wäßr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf ca. 120—130° (KALLE & Co., D. R. P. 124907; *C.* **1901** II, 1103). — Natriumsalz. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

5-Nitro-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit 4—5 Tln. Anilin (P. FISCHER, *B.* **24**, 3798). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Anilin in Gegenwart von Glycerin und Calciumcarbonat auf 180—185° (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3746). — Olivgrüne Blättchen (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (P. F.). — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,12) oder 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade 4-Nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715) (U., D.; vgl. auch U., D. R. P. 193448; *C.* **1908** I, 1003). — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln (P. F.). — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5H_2O$. Orangegelbe Nadeln (P. F.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{10}O_5N_2S$. Braune Nadeln mit violettem Glanz. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (P. F.).

Chlorid $C_{12}H_9O_4N_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (s. o.) (P. F., *B.* **24**, 3799). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Äther) von eigentümlichem Geruch. F: 102° bis 104°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform.

Amid $C_{12}H_{11}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) mit Ammoniumcarbonat (P. F., *B.* **24**, 3799). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Fast unlöslich in Wasser.

Anilid $C_{18}H_{15}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) mit überschüssigem Anilin (P. F., *B.* **24**, 3799). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

5-Nitro-2-[3-chlor-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 3′-Chlor-4-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_9O_5N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) (ULLMANN, D. R. P. 193448; *C.* **1908** I, 1003). — 3-Chlor-anilin-Salz. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Gibt beim Erwärmen mit 4 Tln. 45%iger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 3-Chlor-4′-nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715).

5-Nitro-2-o-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4′-Nitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit o-Toluidin, Glycerin und Calciumcarbonat auf 190° (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3749). — $NaC_{13}H_{11}O_5N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Essigsäure, schwer löslich in Aceton. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,12) auf dem Wasserbade in 4′-Nitro-2-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 787) über.

5-Nitro-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4′-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Toluidin, Wasser und Calciumcarbonat (U., D., *B.* **41**, 3751). — $NaC_{13}H_{11}O_5N_2S$. Orangerote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Aceton. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade in 4′-Nitro-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 906) über.

5-Nitro-2-o-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4′-Nitro-2-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{12}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit o-Anisidin (Bd. XIII,

S. 358), Kreide und Glycerin auf 175—185° erhitzt und zu der erhaltenen mit Wasser verdünnten Schmelze Pottasche fügt (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1082). — $KC_{13}H_{11}O_6N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure entsteht 4′-Nitro-2-methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 366).

4 - Nitro - 4′ - oxy - diphenylamin - sulfonsäure - (2) $C_{12}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) beim Erhitzen in Gegenwart wäßr. Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 109352; *C.* **1900** II, 296), beim Kochen einer mit Pottasche neutralisierten Lösung von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem 4-Amino-phenol und Calciumcarbonat (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1077) sowie beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem 4-Amino-phenol, Bariumcarbonat und Wasser (U., J.). — Gelber Niederschlag. In Wasser schwer löslich (H. F., D. R. P. 109352). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck (H. F., D. R. P. 112180; *C.* **1900** II, 701), beim Erwärmen der Salze mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 95—100° (U., D. R. P. 193448; *C.* **1908** I, 1003; U., J.) 4′-Nitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali kann je nach den Versuchsbedingungen ein blauer (H. F., D. R. P. 109352) oder ein schwarzer (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 114265; *C.* **1900** II, 998) Baumwollfarbstoff erhalten werden. — $KC_{12}H_9O_6N_2S$. Rote Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton (U., J.). — $Ba(C_{12}H_9O_6N_2S)_2$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol (U., J.).

5-Nitro-2-p-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-4′-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_6N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen einer mit Pottasche neutralisierten Lösung von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) und Kreide (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1081). — $KC_{13}H_{11}O_6N_2S$. Gelbe Nadeln. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure 4′-Nitro-4-methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445).

4′- Nitro - 4 - oxy - 3 - methyl - diphenylamin - sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit 4-Amino-o-kresol (Bd. XIII, S. 576), Natriumacetat und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 113516; *Frdl.* **6**, 650; *C.* **1900** II, 796). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 4-Oxy-4′-amino-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2′) (S. 715). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein schwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Rötlichbraune Nadeln.

4′-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen der wäßr. Lösungen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und Anthranilsäure (S. 310) bei Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429). — Gibt bei der Reduktion 4′-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2′) (S. 716). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

4′-Nitro - 4 - oxy - diphenylamin - carbonsäure - (3)-sulfonsäure-(2′) $C_{13}H_{10}O_8N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure (S. 579) und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in sodaalkalischer Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 109150; *C.* **1900** I, 1215). — Isabellfarbiges krystallinisches Pulver. Zersetzt sich über 260° unter Gasentwicklung (H. F., D. R. P. 109150). — Beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck entsteht 4′-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (H. F., D. R. P. 114269; *C.* **1900** II, 931). Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 120—180° einen olivgrünen Schwefelfarbstoff (H. F., D. R. P. 109150).

4 - Nitro - 2′ - amino - diphenylamin - sulfonsäure - (2) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6), Wasser und Kreide (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3754). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit 70 vol.-%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade neben geringen Mengen von 4′-Nitro-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 17) 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 237).

4-Nitro-3'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit frisch destilliertem m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33), Wasser und Kreide (U., D., *B.* **41**, 3753). — Gelbbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit 70 vol.-$^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade in 4'-Nitro-3-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 41) über.

4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61), Wasser und Kreide (U., D., *B.* **41**, 3752). — Gelbbraune Nadeln. Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit 68 vol.-$^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade neben 4-Nitro-anilin 4'-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79); mit stärkerer Schwefelsäure (80—85$^0/_0$) entsteht nur 4-Nitro-anilin.

5-Chlor-4-nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-5-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 731) und rauchender Schwefelsäure bei 170—180° oder Chlorsulfonsäure bei 130—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132968; *C.* **1902** II, 315). — Bräunlich gefärbte Krystalle (aus heißem Wasser). Verwendung zur Herstellung eines Azofarbstoffs: B. A. S. F. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

3.5-Dinitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) beim Erwärmen mit Ammoniak (ULLMANN, HERRE, *A.* **366**, 113). — $KC_6H_4O_7N_3S$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

3.5-Dinitro-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_9O_7N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz wird erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Anilin in wäßr. Lösung (U., H., *A.* **366**, 115; vgl. auch Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* **1905** II, 1520). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_9O_7N_3S$. Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Alkohol (U., H.).

4'.6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2') $C_{12}H_9O_8N_3S$, Formel I. *B.* Aus 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und dem Natriumsalz der 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) beim Erhitzen in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, HERRE, *A.* **366**, 116; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *C.* **1908** II, 839). — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 2-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(4) (Formel II) (Syst. No. 4333) (U., H.; A.-G. f. A.).

4.6-Dinitro-3'-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_9O_8N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) beim Erhitzen der wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* **1901** I, 76). — Krystalle. Löslich in Soda. Gibt mit Alkalipolysulfiden einen violettbraunen Baumwollfarbstoff.

3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(3), Metanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) in verdünnter schwefelsaurer Lösung (HAEUSSERMANN, *Ch. Z.* **17**, 209). Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* **48**, 435, 441, 454; Go., SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6, 7, 41). Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch Reduktion mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* **177**, 73; BERNDSEN, *A.* **177**, 82; vgl. LAURENT, *J.* **1850**, 418; SCHMITT, *A.* **120**, 164). Mechanische Trennung der drei Aminobenzolsulfonsäuren, die bei der Reduktion eines Gemisches der drei Nitrobenzolsulfonsäuren mit Schwefelammonium entstehen, s. bei 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), S. 681. Durch

Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester (Bd. XI, S. 69) mit Zinnchlorür ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) und Salzsäure in alkoh. Lösung (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] 71, 525). Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 693) durch Kochen in wäßrig-alkalischer Lösung mit Zinkstaub (KREIS, *A.* **286**, 379). Anilin wird teilweise in seine m-Sulfonsäure verwandelt, wenn Anilinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure eingetragen wird (ARMSTRONG, BERRY, *Chem. N.* **82**, 46).

Krystallisiert in der Regel wasserfrei in Nadeln; bei sehr langsamer Abscheidung aus wäßr. Lösung in der Kälte entstehen Prismen mit $1^1/_2$ H_2O, die an der Luft langsam verwittern (BERNDSEN, *A.* **177**, 82). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (BERN.). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (BERN.). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 7° 1,276 g wasserfreie Säure (BERN.). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 9° 1,9571 g wasserfreie Säure (KREIS). 1 Tl. wasserfreie Säure löst sich bei 15° in 68 Tln. Wasser (SCHMITT), in 55,57 Tln. Wasser (JANOVSKY, *M.* **3**, 244). Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft rot (BERN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,85 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 406). Grad der Farbveränderungen von Methylorange durch Anilin-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 165. — Gibt mit Chromsäuregemisch (V. MEYER, STÜBER, *A.* **165**, 164) oder mit Braunstein und Schwefelsäure (BERNDSEN) kein Chinon. Einw. von Kaliumpermanganat auf Anilin-sulfonsäure-(3): LIMPRICHT, *B.* **18**, 1419; vgl. ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 137. Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine heiße wäßrige Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) entsteht 4.6(?)-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) (BECKURTS, *A.* **181**, 212). Bei hinreichend langer Einw. von Chlor wird Chloranil (Bd. VII, S. 636) erhalten (BECKURTS). Wird Anilin-sulfonsäure-(3) in sehr verd. Lösung in der Kälte mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom versetzt, so bilden sich 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) und 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 693) (LANGFURTH, *A.* **191**, 176). Trägt man 2 Mol.-Gew. Brom in eine heiße wäßrige Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) ein, so erhält man fast ausschließlich 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (BERNDSEN; BECKURTS). Mit 3 Mol.-Gew. Brom entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 694) (BERNDSEN), neben etwas 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) und etwas Bromanil (Bd. VII, S. 642) (BECKURTS). Bei Anwendung von mehr als 3 Mol.-Gew. Brom entsteht Bromanil (BECKURTS). Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlorjod auf eine Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) in verd. Salzsäure bildet sich 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 694) (KALLE & Co., D. R. P. 129808; *C.* **1902** I, 899; vgl. BOYLE, *Soc.* **95**, 1715). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so erhält man Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] **31**, 642). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Suspension von Anilin-sulfonsäure-(3) unter Kühlung erhält man m-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (BERNDSEN). Trägt man 5 g Anilin-sulfonsäure-(3) bei —5° in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt dann sofort stark und gießt vorsichtig in ein gekühltes Gemisch von 70 ccm Alkohol und 30 ccm Äther, so scheidet sich 5-Nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) ab (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 232). Beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(3) mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht Anilin-disulfonsäure-(3.5) (S. 779) (DREBES, *B.* **9**, 552; ZANDER, *A.* **198**, 21; SCHULTZ, *B.* **39**, 3347). Beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 280—290° entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* **2**, 11). JANOVSKY (*M.* **3**, 244) erhielt bei vorsichtigem Schmelzen mit Ätzkali Resorcin. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein olivfarbener Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; *C.* **1898** II, 688). Anilin-sulfonsäure-(3) läßt sich durch Kondensation mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (S. 690) überführen (DAHL & Co., D. R. P. 101862; *C.* **1899** I, 1172). Beim Erhitzen von Salzen der Anilin-sulfonsäure-(3) mit Essigsäureanhydrid entstehen Salze der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 691) (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **17**, 708; EGER, *B.* **21**, 2580; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 407), desgleichen beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Alkalisalze von Anilin-sulfonsäure-(3) und 2-Chlor-benzoesäure in wäßr. Lösung auf 120° in Gegenwart von Kupferpulver entsteht Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3') (S. 691) (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Beim Kochen von Anilin-sulfonsäure-(3) mit Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler entsteht 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) (GEIGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* **4**, 212; FRITSCH, *B.* **29**, 2300; vgl. SUAIS, *Bl.* [3] **17**, 518). — Anilin-sulfonsäure-(3) gibt mit Lignin eine Gelbfärbung (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 411). — Anilin-sulfonsäure-(3) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Metanilgelb (*Schultz, Tab.* No. 134); zur Verwendung vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 135, 136, 210, 256, 257, 258, 542.

$Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 5 H_2O$ (KREIS). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (BERNDSEN). Das Krystallwasser entweicht größtenteils schon über

Schwefelsäure. — $Pb(C_6H_6O_3NS)_2$. Sechsseitige Prismen. 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 6° 2,600 Tle. Salz (BERNDSEN). — $3C_6H_7O_3NS + H_3PO_4$. Körnige Krystalle. Wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

Amid $C_6H_8O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 70) mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* **177**, 72; L., HYBBENETH, *A.* **221**, 204). — Blättchen oder Nadeln. F: 142°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (L., H.). — Leitet man salpetrige Säure in ein stark abgekühltes Gemisch des Amids mit Salpetersäure, so erfolgt Lösung, aus welcher absoluter Alkohol entweder nur m-Sulfamid-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2202) oder außerdem Diazo-aminobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2237) ausfällt (L., H.). — $C_6H_8O_2N_2S + HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., H.).

3-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Neben N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) durch allmähliches Eintragen von Methylanilin (Bd. XII, S. 135) in die doppelte Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von ca. 25% Anhydridgehalt und Hinzufügen von 3 Gew.-Teilen rauchender Schwefelsäure von 75% Anhydridgehalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48151; *Frdl.* **2**, 13; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 410; BOHN, Privatmitteilung). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 285—290° (G., SCH.). In Alkohol unlöslich (G., SCH.). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 7,63 Tle. (G., SCH.). — Gibt bei der Kalischmelze 3-Methylamino-phenol (Bd. XIII, S. 404) (B. A. S. F.; G., SCH.). — $NaC_7H_8O_3NS$. Krystallpulver. In Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich (G., SCH.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2$. Krystallpulver. In Wasser leicht löslich (G., SCH.).

3-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) beim Erhitzen von Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) mit rauchender Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* **2**, 11; BOHN, Priv.-Mitt.; DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54; ARMSTRONG, *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1899**, 685; vgl. SMYTH, *B.* **6**, 344; **7**, 1237; ARMSTRONG, *B.* **6**, 663; LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 260; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 556). — Liefert bei der Natronschmelze 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* **2**, 11; JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58).

3-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Neben N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) durch allmähliches Eintragen von Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) in die doppelte Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt und Hinzufügen von 3 Gew.-Teilen rauchender Schwefelsäure von 75% Anhydridgehalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48151; *Frdl.* **2**, 13; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 414; BOHN, Privatmitteilung; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1241). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 294° (G., SCH.). 100 Tle. wäßr. Lösung enthalten bei 15° 2,15 Tle. Säure (G., SCH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,58 \times 10^{-4}$ (G., SCH.). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (B. A. S. F.; G., SCH.). — $NaC_8H_{10}O_3NS + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser + Alkohol) (G., SCH.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2$. Krystalline Masse. In Wasser leicht löslich (G., SCH.).

3-Diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) beim Erhitzen von Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) mit rauchender Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* **2**, 11; BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1243; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 557). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätznatron 3-Diäthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (G. f. ch. I.).

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (DAHL & Co., D. R. P. 101862; *C.* **1899** I, 1172). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Baumwollfarbstoff (D. & Co., D. R. P. 101862). Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure eine Polynitrodiphenylaminsulfonsäure, aus der man mit Schwefel und Schwefelalkalien bei 150—180° einen schwarzen Baumwollfarbstoff erhält (D. & Co., D. R. P. 106039; *C.* **1900** I, 701).

[Formel: $O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$]

3-Methylbenzylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-

anilin-sulfonsäure-(3) mit Benzylchlorid in Gegenwart heißer Natronlauge (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 418). — Nadeln mit 1 H_2O. 100 Tle. Wasser lösen bei 98,5° 32,55 Tle. — $NaC_{14}H_{14}O_3NS + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{14}H_{14}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Schuppen (aus Wasser).

3-Äthylbenzylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Analog derjenigen der N-Methyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3) (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 421). — Ölige Masse. Das Natriumsalz geht beim Erhitzen mit Kali auf 240—260° in 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) über (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59996; *Frdl.* **3**, 168; G., SCH.). — $NaC_{15}H_{16}O_3NS$. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol löslich (G., SCH.). — $Ba(C_{15}H_{16}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 98,5° lösen 0,285 Tle. (G., SCH.).

3-β-Naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-β-Naphthyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Anilin-sulfonsäure-(3) und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) in alkal. Lösung mit Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 282). — Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Gibt mit Kupferacetat ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. — $NaC_{16}H_{12}O_3NS$. Säulenförmige Nädelchen (aus Wasser + Alkohol).

3 - Acetamino - benzol - sulfonsäure - (1), N - Acetyl - anilin - sulfonsäure - (3) $C_8H_9O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Salze der Anilin-sulfonsäure-(3) in der Hitze (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **17**, 707, 708; EGER, *B.* **21**, 2579, 2580; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 407) oder in Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). — $NaC_8H_8O_4NS + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 184—185°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (G., SCH.). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2$ (bei 190°). Nadeln (E.). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°; in heißem Wasser sehr leicht löslich (G., SCH.).

Diphenylamin - carbonsäure - (2) - sulfonsäure - (3') $C_{13}H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und Anilin-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung auf 120° in Gegenwart geringer Mengen Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Leicht löslich. — Bariumsalz. Enthält Krystallwasser; schwer löslich.

[Formel: HO_2C … SO_3H; $C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4$]

4 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 6 - Chlor - anilin - sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung des Bariumsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit berechneten Mengen von Eisenvitriol und darauf von Ätzbaryt (P. FISCHER, *B.* **24**, 3193). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). — $KC_6H_5O_3NClS$. Nadeln oder Blättchen. — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

[Formel: SO_3H, NH_2, Cl am Benzolring]

5 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 5-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit Ferrohydroxyd (POST, CHR. MEYER, *B.* **14**, 1607; CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 97). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (POST, CHR. M.).

[Formel: SO_3H, Cl, NH_2 am Benzolring]

6 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) durch Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure (CLAUS, MANN, *A.* **265**, 92) oder mit Eisenvitriol und Ätzbaryt (P. FISCHER, *B.* **24**, 3196). Beim Erwärmen von 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) mit rauchender Schwefelsäure (mit 30—40% SO_3) (PAAL, *B.* **34**, 2755; vgl. CLAUS, MANN, *A.* **265**, 93; ARMSTRONG, BRIGGS, *Chem. N.* **65**, 138). Wurde einmal in geringer Menge bei längerem Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Sulfamidsäure auf 250° erhalten, neben 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 683) als Hauptprodukt (PA., *B.* **34**, 2755). — Spieße (aus Wasser). Kann in 3 verschiedenen Krystallformen erhalten werden (AR., BR.; vgl. PA.). Zersetzt sich gegen 280° unter Schwärzung (PA.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Eisessig (P. F.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfersalzen unter

[Formel: SO_3H, Cl, NH_2 am Benzolring]

Druck Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 204972; *C.* **1909** I, 475). Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135842; *C.* **1902** II, 1231. — $AgC_6H_5O_3NClS$. Nadeln (aus heißem Wasser) (PA.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + 4H_2O$. Nädelchen (P. F.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + 5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (PA.). — $Ba(C_6H_5O_3NClS)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol (CL., M.).

4.6(?)-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6(?)-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H / Cl· / ·NH_2 (?) / Cl

a) Präparat von Beckurts. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) (BECKURTS, *A.* **181**, 212). — Nadeln mit $2H_2O$ (B.). In Wasser leicht löslich (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,6 \times 10^{-3}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 612).

b) Präparat von Zincke, Kuchenbecker. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) und konz. Salzsäure (D: 1,19) bei 180° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 55). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

5.6-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H / Cl· / Cl· / ·NH_2

B. Aus 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 246) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgende Reduktion der entstandenen (nicht näher beschriebenen) 5.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162635; *C.* **1905** II, 1142). — Blättrige Krystalle (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5.6-Trichlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_4O_3NCl_3S$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H / ·Cl / Cl· / ·NH_2 / Cl

B. Man nitriert 2.4.5-Trichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 56) und reduziert die entstehende Nitroverbindung mit Eisen und verd. Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 139327; *C.* **1903** I, 747; NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 80). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich beim Erwärmen (N., B.). — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure 2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HCl_3O_3N_2S$ (Syst. No. 2202), mit Natriumnitrit und Essigsäure 3.6-Dichlor-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_2Cl_2O_4N_2S$ (B. A. S. F.; vgl. N., B.). — $NaC_6H_3O_3NCl_3S + H_2O$. In siedendem Wasser sehr leicht löslich (N., B.). — $Ba(C_6H_3O_3NCl_3S)_2$. Krystalle (aus viel Wasser) (N., B.).

2-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H / ·Br / ·NH_2

B. Durch Reduktion von 2-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit Zinn und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* **186**, 323). — Säulen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 8° 0,737 g Säure. — $Ba(C_6H_5O_3NBrS)_2 + xH_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H / ·NH_2 / Br

B. Aus 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch Reduktion mit Schwefelammonium (GOSLICH, *A.* **180**, 100), mit Eisenvitriol und Ätzbaryt (ANDREWS, *B.* **13**, 2126), mit Zinn und Salzsäure (G.; AUGUSTIN, POST, *B.* **8**, 1560) oder am zweckmäßigsten mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 260). Aus 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) bei 4-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 250° (LIMPRICHT, *B.* **10**, 1542) oder bei 5—7-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° (LANGFURTH, *A.* **191**, 177). Durch Erhitzen von 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631) mit rauchender Schwefelsäure (AUGUSTIN, POST, *B.* **8**, 1561). Neben 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) beim Versetzen der sehr verdünnten wäßrigen Lösung der Anilin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol.-Gew. Brom in der Kälte (LANGF., *A.* **191**, 176). — Säulen oder Tafeln (aus Wasser) mit 1 H_2O (LELLMANN, LANGE, *B.* **20**, 3086). Krystallisiert aus heißer konzentrierter Lösung wasserfrei in Nadeln oder aus verdünnteren Lösungen in kurzen vierseitigen Säulen, die 1 H_2O enthalten und verwittern; läßt man die wasserfreien Nadeln längere Zeit mit der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in die wasserhaltigen Krystalle (LANGF.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol (SP.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 4° 1,277 g (LANGF.), bei 11° 1,468 g (SP.), bei 17° 2,61 g, bei 22° 2,54 g (AND.) wasserfreie Säure. — Liefert mit viel Kaliumpermanganat 6.6'-Dibrom-

azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) neben anderen Produkten (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1422; vgl. ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 137). — $KC_6H_5O_3NBrS + H_2O$. Sechsseitige Tafeln (AUG., P.; AND.). Sehr leicht löslich in Wasser (SP.). Verliert über H_2SO_4 Wasser (AUG., P.). — $KC_6H_5O_3NBrS + 1^1/_2 H_2O$. Krystallblätter; sehr leicht löslich in Wasser (LANGF.). — $AgC_6H_5O_3NBrS + 1^1/_2 H_2O$. Säulen (SP.). — $Ca(C_6H_5O_3NBrS)_2 + 2 H_2O$. Quadratische Tafeln; leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba(C_6H_5O_3NBrS)_2 + H_2O$. Zu Warzen vereinigte Schuppen (LANGF.). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (SP.). — $Ba(C_6H_5O_3NBrS)_2 + 3 H_2O$. Zu Warzen vereinigte Schuppen (LANGF.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 17° 5,86 Tle. wasserfreies Salz (AND.). — $Pb(C_6H_5O_3NBrS)_2$. Säulen (SP.). — $Pb(C_6H_5O_3NBrS)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (?). Zu Warzen vereinigte leicht lösliche Nadeln (LANGF.).

6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 75) mit Zinn und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* **186**, 318). Man trägt 30 g 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) in 200 g rauchende Schwefelsäure (15% SO_3-Gehalt) ein und erhitzt 15 Minuten auf 140—150°; nach dieser Zeit kühlt man sofort ab und gießt auf Eis (KREIS, *A.* **286**, 378). — Krystallisiert nach BAHLMANN aus konzentrierten Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus verdünnteren Lösungen mit 2 H_2O in rhomboederähnlichen Krystallen, die leicht verwittern und durch Umkrystallisieren in die wasserfreien Nadeln übergeführt werden. Wird nach KREIS aus konz. Lösungen in Nadeln erhalten, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern, aus verd. Lösungen dagegen in wasserfreien Prismen. Krystallisiert nach ARMSTRONG, BRIGGS (*Chem. N.* **65**, 139) in drei verschiedenen Formen (vgl. hierzu PHILIP, COLBORNE, *Soc.* **125** [1924], 492, 496). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 13° 0,9758 g wasserfreie Säure (K.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,131 g, bei 25° 1,338 g wasserfreie Säure (BA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,2 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 409). — $AgC_6H_5O_3NBrS$. Aus Nadeln bestehende Warzen (BA.). — $Ba(C_6H_5O_3NBrS)_2 + 2 H_2O$. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA.).

SO_3H; Br·; ·NH_2

4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine heiße wäßrige Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) (BERNDSEN, *A.* **177**, 84; BECKURTS, *A.* **181**, 213). Beim Bromieren von 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 266). Bei der Reduktion von 4.6-Dibrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit Zinnchlorürlösung (BÄSSMANN, *A.* **191**, 238). Bei der Reduktion von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (REINKE, *A.* **186**, 286; KNUTH, *A.* **186**, 301; vgl. BÄ., *A.* **191**, 220). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) mit Wasser im Druckrohr auf 145° (BÄ., *A.* **191**, 220, 227). Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) und Bromwasserstoffsäure (45%ig) im Druckrohr bei 180° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 57). — Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (BER.). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (BER.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 4° 0,192 g, bei 7° 0,248 g (LANGFURTH, *A.* **191**, 181), bei 11° 0,255 g (BECK.), bei 21° 0,264 g (REINKE), bei 22° 0,287 g (KNUTH), bei 22° 0,3039 g (SP.). — Liefert mit viel Kaliumpermanganat 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152), neben anderen Produkten (RODATZ, *A.* **215**, 218; LIMPRICHT, *B.* **18**, 1423; vgl. ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 137). Verwendet man an Stelle von Kaliumpermanganat Chlorkalk, so erhält man gleichfalls, und zwar in höherer Ausbeute 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Z., KU., *A.* **330**, 25). 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) und Anilin-sulfonsäure-(3) (LA.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Anilin-sulfonsäure-(3) (KNUTH). Erwärmt man 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumnitrit und Alkohol, so entsteht ein Diazoderivat, das beim Erhitzen mit Alkohol, Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Druck 2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 59) liefert (LA.; BÄ.). 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) 4.6-Dibrom-5-nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_5N_3Br_2S$ (Syst. No. 2202) (Z., KU., *A.* **339**, 232). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zunächst in 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) und dann in Anilin-sulfonsäure-(3) über (SP.). — $NH_4C_6H_4O_3NBr_2S$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (REINKE). — $KC_6H_4O_3NBr_2S + H_2O$. Blättchen oder Tafeln. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10° 3,9 g wasserfreies Salz (BECK.). — $Ca(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (KNUTH). — $Ca(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 5 H_2O$. Nadeln. In Wasser

SO_3H; Br·; ·NH_2; Br

sehr leicht löslich (REINKE). — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 6 H_2O$. Prismen oder Nadeln. Verwittert an der Luft (BER.; SP.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 4° 2,709 g (LA.), bei 6° 2,885 g (BÄ.), bei 10° 3,10 g (BECK.), bei 23° 3,5874 g (BÄ.) wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2$. Krystalle. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

2.4.5-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_4O_3NBr_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.5-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 288). — Krystallisiert in Prismen mit $1^1/_2$ H_2O; bei längerem Stehen der konz. Lösung über Schwefelsäure bilden sich Nadeln mit 1 H_2O (SP.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (SP.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 410. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (SP.). — $NH_4C_6H_3O_3NBr_3S$. Prismen. In Wasser leicht löslich (SP.). — $KC_6H_3O_3NBr_3S + H_2O$. Säulen. 100 g wäßr. Lösung von 1° enthalten 2,0481 g wasserfreies Salz (SP.). — $AgC_6H_3O_3NBr_3S + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 10° enthalten 0,4587 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca(C_6H_3O_3NBr_3S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Prismen oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba(C_6H_3O_3NBr_3S)_2$. Blätter. 100 g wäßr. Lösung von 1° enthalten 0,0963 g Salz (SP.). — $Pb(C_6H_3O_3NBr_3S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 3,5° enthalten 0,3963 g wasserfreies Salz (SP.).

2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_4O_3NBr_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und 3 Mol.-Gew. oder soviel Brom, bis die Färbung nicht mehr verschwindet (BERNDSEN, *A.* **177**, 87; vgl. BECKURTS, *A.* **181**, 214; NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 83). Beim Bromieren von 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 275). Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der Kälte (REINKE, *A.* **186**, 281; KNUTH, *A.* **186**, 298; LANGFURTH, *A.* **191**, 198; BÄSSMANN, *A.* **191**, 220). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser) (BER.). Zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (BER.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (BER.). Über die Löslichkeit in Wasser finden sich die Angaben: 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 9° 14,17 g (BÄ.), 2,39 g (BECK.), bei 13° 11,48 g (SP.), bei 15° 10,86 g (L.), bei 22,5° 3,05 g (R.) wasserfreie Säure; 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 22° 13,3 g wasserfreie Säure (BER.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 410. — Geht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol zum Teil in 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) über; vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 145° (BÄ.). Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab (BECK.). — $NH_4C_6H_3O_3NBr_3S + H_2O$. 100 g wäßr. Lösung von 14° enthalten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). — $KC_6H_3O_3NBr_3S + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (BECK.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 12° 1,91 g (BECK.), bei 8° 0,845 g (BÄ.), bei 14° 0,8825 g (SP.) wasserfreies Salz. — $Ba(C_6H_3O_3NBr_3S)_2 + 9 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (BER.; BECK.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 3° 0,331 g (BÄ.), bei 7° 0,387 g (L.), bei 12° 0,480 g (BECK.), bei 24° 0,7242 g (SP.) wasserfreies Salz. — $Pb(C_6H_3O_3NBr_3S)_2 + 9 H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (BER.; BÄ.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).

2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.5.6-Tetrabrom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_3O_3NBr_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) durch Erwärmen (nicht Kochen) mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, *A.* **181**, 223; LANGFURTH, *A.* **191**, 204). — Nadeln mit 2 Mol. Wasser (B.; L.). Leicht löslich in Alkohol (B.; L.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 11° 2,17 g wasserfreie Säure (B.). — $KC_6H_2O_3NBr_4S + 1^1/_2 H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,69 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca(C_6H_2O_3NBr_4S)_2 + 7 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.; L.). — $Ba(C_6H_2O_3NBr_4S)_2 + H_2O$. Blätter. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10° 0,400 g wasserfreies Salz (B.).

4.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NI_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorjod in die verdünnte salzsaure Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) (KALLE & Co., D.R.P. 129808; *C.* **1902** I, 899). — Blättchen. — Läßt sich durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit Kaliumjodid in 2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) überführen (BOYLE, *Soc.* **95**, 1716).

6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 1 Tl. des Bariumsalzes der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,385), gelöst in der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure, und gießt in Eiswasser (EGER, *B.* **21**, 2581). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit alkoh. Ammoniak auf 160° (THOMAS, *A.* **186**, 132). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (E.). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 170—180° entsteht 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 130438; *C.* **1902** I, 1083). — $KC_6H_5O_5N_2S$. Hellgelbe Blättchen (E.). — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Rote Nadeln oder Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,1498 g wasserfreies Salz (TH.).

(Formel: SO_3H; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$)

6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_8H_8O_6N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) mit Salpeterschwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 150982; *C.* **1904** I, 1235). — Schwere sandige Krystalle. — Erhitzt man N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) mit verd. Alkalien am Rückflußkühler bis zum Auftreten von Alkalisulfiten in der Reaktionslauge, so erhält man fast ausschließlich 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 240) (KALLE & Co., D.R.P. 153123; *C.* **1904** II, 574); erhitzt man mit wäßr. Alkalien oder Alkalicarbonaten im geschlossenen Gefäß auf 100° übersteigende Temperaturen, so werden 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) und 4-Nitro-resorcin (Bd. VI, S. 823) erhalten (KALLE & Co., D.R.P. 150982); erhitzt man mit Ätzalkalien einige Zeit im geschlossenen Gefäß auf ca. 130°, so erhält man fast ausschließlich 4-Nitro-resorcin (KALLE & Co., D.R.P. 127283; *C.* **1902** I, 151).

4-Chlor-5-nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-5-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_5N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Eisenvitriol und Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 141538, 141750; *C.* **1903** I, 1324, 1381). — Läßt sich durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit Soda oder Natriumacetat in 6-Nitro-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) überführen (B. A. S. F., D. R. P. 141750). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B.A.S.F., D.R.P. 141538. — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Feuererscheinung (B.A.S.F., D. R. P. 141750).

(Formel: SO_3H; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; Cl)

3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1), Anilin-thiosulfonsäure-(3) $C_6H_7O_2NS_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 69) in konz. Ammoniumhydrosulfidlösung (LIMPRICHT, *A.* **278**, 249). Aus Anilin-sulfinsäure-(3) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., *A.* **278**, 253). — Prismen (aus Wasser). F: 167°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich oder kaum löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Beim Erwärmen mit Säuren scheidet sich Schwefel ab. Bei Behandlung mit Natriumamalgam entsteht Anilin-sulfinsäure-(3). — $Ba(C_6H_6O_2NS_2)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_6O_2NS_2)_2$. Nadeln.

4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anilin (Bd. XII, S. 59) in der Wärme (SCHMITT, *A.* **120**, 132). Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. BAMBERGER, KUNZ, *B.* **30**, 2275; **34**, 249 Anm. 1; ARMSTRONG, *Report of the Brit. Assoc. for the advancement of science* **1899**, 684. Beim Erhitzen von Anilindisulfat (Bd. XII, S. 117) (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1941; vgl. GERHARDT, *A.* **60**, 312), zweckmäßig unter Durchleiten eines Gas- oder Luftstromes (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58). Beim Erhitzen von Anilin mit Kaliumdisulfat $KHSO_4$ auf 200—240° (BISCHOFF, *B.* **23**, 1912). Beim Erhitzen von Anilin mit Natriumpolysulfat $NaH_3(SO_4)_2$ (dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen sauren schwefelsauren Natriums und verd. Schwefelsäure) auf 200° (LAMBERTS, D. R. P. 113784; *C.* **1900** II, 883). Beim Erhitzen von Anilin mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 163). Durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Anilin (erhalten aus oxalsaurem Anilin und äthylschwefelsaurem Calcium in Wasser) im Ölbade auf 200° (LIMPRICHT, *B.* **7**, 1349; *A.* **177**, 80). Bei der Einw. von Äthylschwefelsäurechlorid (Bd. I, S. 327) auf Anilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] **16**, 454; vgl. WILLCOX, *Am.* **32**, 468). Das Natriumsalz entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von phenylsulfamidsaurem Natrium (Bd. XII, S. 579) auf 170—180°

(SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] **1**, 326). Das Bariumsalz entsteht bei $4^1/_2$-stdg. Erhitzen von phenylsulfamidsaurem Barium auf 180° (BAMBERGER, HINDERMANN, *B.* **30**, 655). Beim 7-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° (BA., KUNZ, *B.* **30**, 2277). Beim Erhitzen von Formanilid (Bd. XII, S. 230) oder Oxanilid (Bd. XII, S. 284) mit konz. Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* **60**, 310). Bei mehrtägigem Stehen von Benzolsulfanilid (Bd. XII, S. 565) in konz. Schwefelsäure (SCHROETER, EISLEB, *A.* **367**, 158). Neben Phenol beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XII, S. 124) (KOPP, *B.* **4**, 978; vgl. PRATESI, *B.* **4**, 970). Bei 12-stdg. Erwärmen von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54) mit wäßr. Ammoniak und Kupferchlorid unter Druck auf etwa 170° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 205150; *C.* **1909** I, 477). Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) mit Schwefelammonium (LI., *A.* **177**, 75, 79) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* **56**, 1, 5, 6, 11, 40). Mechanische Trennung der drei aus Benzolsulfonsäure durch Nitrieren und Reduzieren erhaltenen Anilinmonosulfonsäuren s. bei Anilin-sulfonsäure-(2), S. 681. Sulfanilsäure entsteht auch beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) mit konz. Schwefelsäure (CHANCEL, *C. r.* **28**, 423; *J.* **1849**, 360). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (Syst. No. 2152) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LAAR, *B.* **14**, 1930). Beim Erhitzen von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° (LI., *B.* **15**, 1155; RODATZ, *A.* **215**, 214). — *Darst.* Man versetzt 100 g reine konz. Schwefelsäure unter Umschütteln allmählich mit 31 g ($^1/_3$ Mol.-Gew.) frisch destilliertem Anilin und erhitzt die Mischung in einem Ölbade so lange auf 180—190°, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natronlauge kein Anilin mehr abscheidet (4—5 Stunden); das etwas erkaltete Reaktionsgemisch gießt man dann unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei die Sulfanilsäure auskrystallisiert; man filtriert sie ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus Wasser, evtl. unter Zusatz von Tierkohle, um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 20. Aufl. [Leipzig 1927], S. 173).

Sulfanilsäure krystallisiert aus sehr verdünnter, etwa $1^0/_0$iger wäßr. Lösung mit 2 Mol. H_2O (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 246). Die Krystalle verwittern leicht und werden bei 100° wasserfrei (LAAR); sie verlieren das Krystallwassser im direkten Sonnenlicht schneller als im Dunklen (MC KEE, BERKHEISER, *Am.* **40**, 304). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in Tafeln, die das Krystallwasser teilweise an der Luft, vollständig bei 110° verlieren (SCHMITT, *A.* **120**, 134). Krystallisiert wasserfrei aus Wasser oberhalb 80° (MC K., BE.) oder aus rauchender Salzsäure (LAAR, *B.* **14**, 1934). Die wasserfreie Verbindung verkohlt allmählich bei 280—300° (LAAR, *B.* **14**, 1934). Sulfanilsäure ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). 1 Teil Sulfanilsäure löst sich bei 0° in 156,2 Tln., bei 10° in 120,4 Tln., bei 20° in 92,5 Tln., bei 50° in 40,9 Tln., bei 100° in 14,9 Tln. Wasser (DOLINSKI, *C.* **1905** I, 1233; *B.* **38**, 1835; vgl. MC K., BE.). Wärmetönung beim Lösen wasserfreier Sulfanilsäure in Wasser: MASSOL, *C. r.* **132**, 1572. Unlöslich in Alkohol und Äther (SCHM.). Adsorption aus Lösungen durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,81 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 406), $6,20 \times 10^{-4}$ (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 568), $6,27 \times 10^{-4}$ (WHITE, JONES, *Am.* **42**, 536). Leitfähigkeit und Dissoziation bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: WH., J., *Am.* **42**, 534. Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 166. Verhält sich gegenüber Phenolphthalein, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrierblau und Methylorange wie eine einbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* **130**, 1563). Wärmetönung bei der Neutralisation von Sulfanilsäure durch Natronlauge: MASSOL, *C. r.* **132**, 1572. Verbindungen der Sulfanilsäure mit Säuren s. S. 698.

Sulfanilsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure, Anilinsulfat, Anilinsulfit und viel Kohle (MÜLLER, *B.* **4**, 978). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehen Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (Syst. No. 2152), Oxalsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 264; vgl. LIMPRICHT, *B.* **18**, 1419; ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 137). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (V. MEYER, ADOR, *A.* **159**, 7), mit Chromsäure (SCHRADER, *B.* **8**, 759) oder mit Braunstein und Schwefelsäure (SCHR.) entsteht Chinon (Bd. VII, S. 609). Sulfanilsäure gibt mit 2 Mol.-Gew. Chlor in $20^0/_0$iger Salzsäure 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1553). Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf eine heiße wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Sulfanilsäure entstehen 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 707) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (SCHMITT, *A.* **120**, 137, 138; LENZ, *A.* **184**, 24), mit überschüssigem Brom wird ausschließlich 2.4.6-Tribrom-anilin erhalten (SCHM., *A.* **120**, 136). Die genannte Dibromanilinsulfonsäure entsteht allein, wenn man zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm Wasser und 21 g $35^0/_0$iger Salzsäure eine auf 150 ccm verdünnte Lösung von 10 ccm Brom in einer 16 g NaOH enthaltenden Lauge tropft (HEINICHEN, *A.* **253** 269,). Bei der Einw. von Chlorjod auf die salzsaure Lösung von Sulfanilsäure entsteht je nach den Mengenverhältnissen 2-Jod- oder 2.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 708) (KALLE & Co., D. R. P. 129808; *C.* **1902** I, 899; BOYLE, *Soc.* **95**, 1693, 1710). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160°

bis 170° (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 164) oder auf 180° (ZANDER, *A.* **198**, 1) entsteht Anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 778). Die Einw. von salpetriger Säure auf Sulfanilsäure führt je nach den Versuchsbedingungen zu p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (SCHMITT, *A.* **120**, 138, 144; E. FISCHER, *A.* **190**, 76) oder zu Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] **31**, 642). Sulfanilsäure liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) bei gewöhnlicher Temperatur 2.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747), beim Erwärmen entsteht p-Diazobenzolsulfonsäure (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 226). Sulfanilsäure gibt mit Phosphorpentachlorid unter trocknem Benzol [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid (S. 707) (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 250). Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge oder Kalilauge nicht verändert (SCHMITT, *A.* **120**, 135). Beim Erhitzen mit festen Ätzalkalien oder Erdalkalien entstehen Anilin und die entsprechenden schwefelsauren Salze (SCHMITT, *A.* **120**, 135). Läßt man eine Lösung von Sulfanilsäure in konzentrierter wäßriger Kalilauge mit Methylalkohol und Methyljodid stehen und versetzt nach Abdampfen des Methylalkohols mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich das Perjodid des N.N-Dimethyl-sulfanilsäure-hydroxymethylats (S. 699) ab (GRIESS, *B.* **12**, 2116). Sulfanilsaures Natrium gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Gegenwart von Natriumacetat 2.'4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 700) (TURNER, D.R.P. 152406; *C.* **1904** II, 273). Kocht man sulfanilsaures Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfitlösung, so entsteht die Verbindung $Na_2C_7H_7O_6NS_2$ (S. 701) (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2803). Sulfanilsaures Natrium liefert mit Formaldehyd und salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung N-[4-Amino-benzyl]-sulfanilsäure (S. 705) (Höchster Farbwerke, D. R. P. 116959; *C.* **1901** I, 150). Bei der Einw. von Chloranil (Bd. VII, S. 636) auf Sulfanilsäure in siedender wäßriger Lösung in Gegenwart von Kalilauge entsteht das Dikaliumsalz der N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-di-sulfanilsäure (S. 706) (IMBERT, PAGÈS, *Bl.* [3] **19**, 575). Sulfanilsäure wird von Essigsäureanhydrid auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **17**, 707). Dagegen liefert sulfanilsaures Natrium beim Kochen mit Eisessig (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 92796; *Frdl.* **4**, 1152) oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (NIE., BE.; SCHROETER, *B.* **39**, 1562) das Natriumsalz der N-Acetyl-sulfanilsäure (S. 702). Salze dieser Säure werden auch erhalten, wenn man auf die wäßr. Lösungen von sulfanilsauren Salzen bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäureanhydrid einwirken läßt (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). Beim Schütteln der wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der N-Benzoyl-sulfanilsäure (SCHR., *B.* **39**, 1565). Sulfanilsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in konzentrierter wäßriger Lösung in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115—120° das saure Natriumsalz der Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4') (S. 704) (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Beim Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) auf 170° entsteht das Natriumsalz der Succinyl-sulfanilsäure $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ \vdots \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 3201) (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* **248**, 155). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von trocknem sulfanilsaurem Natrium und von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 250° entsteht das Natriumsalz der Phthalyl-sulfanilsäure (Syst. No. 3217) (PELL., MA., *A.* **248**, 153). Erwärmt man die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) bis zur Auflösung des Esters und fügt dann 1 Mol.-Gew. Natronlauge hinzu, so erhält man das Natriumsalz der N-Carbomethoxy-sulfanilsäure (S. 703) (NOELTING, *B.* **21**, 3155). Durch Kochen von Sulfanilsäure mit wäßr. Kaliumcyanatlösung und nachfolgendes Eindampfen der Lösung erhält man das Kaliumsalz der 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PELL., MA., *A.* **248**, 156). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) entsteht das Natriumsalz der 4-[ω-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3232). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Harnstoff (Bd. III, S. 42) auf 115—120° entsteht das Ammoniumsalz der 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (VILLE, *Bl.* [3] **6**, 6). Beim Erwärmen von Sulfanilsäure in Wasser mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade entsteht 4-Guanidino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (VILLE, *C. r.* **104**, 128; *Bl.* [2] **49**, 41). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Rhodankalium (Bd. III, S. 150) auf 140° entsteht das Kaliumsalz der 4-Thioureido-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PELL., MA., *A.* **248**, 156). Sulfanilsaures Natrium gibt in wäßr. Lösung mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Natronlauge das Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure (S. 706) (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). Zur Einw. von Sulfanilsäure auf Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) vgl.: SUAIS, *Bl.* [3] **17**, 517; GUYOT, GRANDERYE, *C. r.* **134**, 550. Bei der Einw. der Tetrazoverbindung aus Benzidin auf Sulfanilsäure bildet sich keine Azoverbindung, sondern die Bis-diazoaminoverbindung $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$ (vgl. G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. II, S. 309). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin in die wäßrig-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461), sowie beim Eintragen von Furfurol in eine wäßr. Lösung

von sulfanilsaurem Anilin entsteht 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-phenylimino]-pentanon-(2) (S. 701) (SCHIFF, *A.* **239**, 363; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824). Sulfanilsaures Natrium gibt mit Pyridin und Bromcyan in Wasser das Mononatriumsalz des Glutacondialdehyd-bis-[4-sulfo-anils] (S. 701) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 131; vgl. ZINCKE, *A.* **330**, 367; **333**, 340; KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 20, 52).

Sulfanilsäure (in Form ihrer Diazoverbindung) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von verschiedenen Orange-Marken (*Schultz, Tab.* No. 138, 139, 144, 145), von Palatinschwarz (*Schultz, Tab.* No. 220), Columbiagrün (*Schultz, Tab.* No. 478), Xylengelb (*Schultz, Tab.* No. 22). Über weitere Verwendung von diazotierter Sulfanilsäure zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 143, 146, 210, 211, 221, 259, 260, 261, 262, 476, 477, 485, 489. Verwendung des Natriumsalzes der Sulfanilsäure zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen: Établiss. POULENC Frères, D. R. P. 206343; *C.* **1909** I, 963.

Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1422. — Quantitative Bestimmung: Durch Zerlegen der Sulfanilsäure mit Bromwasser und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure (BRENZINGER, *Fr.* **35**, 599).

$NH_4C_6H_6O_3NS + 1^1/_2 H_2O$. Prismen (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 248). — $NaC_6H_6O_3NS + 2H_2O$. Platten oder Blätter (LA., *J. pr.* [2] **20**, 247). Rhombisch bipyramidal (HENNIGES, *Z. Kr.* **7**, 526; *J.* **1882**, 367; DUFET, *C.* **1902** I, 1398; *Z. Kr.* **39**, 308; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 335). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (GERHARDT, *A.* **60**, 313). — $KC_6H_6O_3NS + 1^1/_2 H_2O$. Prismen (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 248). Krystallisiert aus konzentrierter wäßriger Lösung in Nadeln, die beim Trocknen in die kompakten Krystalle der gewöhnlichen Art übergehen (LA., *B.* **14**, 1934). Schwer löslich in siedendem Alkohol (LA., *J. pr.* [2] **20**, 248). — $Cu(C_6H_6O_3NS)_2 + 4H_2O$. Schwarzgrüne Prismen (LA., *J. pr.* [2] **20**, 248; vgl. GERH.). Verliert das Krystallwasser bei 100° (LA.). — $AgC_6H_6O_3NS$ (bei 120° getrocknet) (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 164). In Wasser schwer löslich (SCHMITT, *A.* **120**, 135). — $Ba(C_6H_6O_3NS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 248). Rhombisch (HENNIGES, *Z. Kr.* **7**, 527; *J.* **1882**, 367). Verliert das Krystallwasser bei 110° (LA.). — $Ce_2(C_6H_6O_3NS)_6 + 16H_2O$. Nadeln (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 477). — Anilinsalz. $C_6H_7N + 2C_6H_7O_3NS$. Nadeln. Verliert bei 150° das Anilin (LA., *J. pr.* [2] **20**, 249).

$C_6H_7O_3NS + 2HF$. *B.* Durch Auflösen von Sulfanilsäure oder sulfanilsaurem Kalium in etwa 60%iger Fluorwasserstoffsäure unter Erwärmen (WEINLAND, KAPPELLER, *A.* **315**, 376). An der Luft äußerst rasch verwitternde Krystalle. — Salzsaures Salz. *B.* Durch Übersättigen einer wäßrigen konzentrierten Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit konz. Salzsäure (WITT, *B.* **21**, 3473). Leicht löslich. — $3C_6H_7O_3NS + H_3PO_4$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 262).

Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Sulfanilsäure).

Amid $C_6H_8O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus [N-Acetyl-sulfanilsäure]-amid (S. 702) mit siedender Salzsäure (D: 1,08) (GELMO, *J. pr.* [2] **77**, 372). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 163°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Äther. — Hydrochlorid. In konz. Salzsäure ziemlich schwer löslich.

Anilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [N-Acetyl-sulfanilsäure]-anilid (S. 702) mit heißer Salzsäure (D: 1,08) (G., *J. pr.* [2] **77**, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton.

o-Toluidid $C_{13}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform (G., *J. pr.* [2] **77**, 375).

m-Toluidid $C_{13}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton (G., *J. pr.* [2] **77**, 377). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

p-Toluidid $C_{13}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure (G., *J. pr.* [2] **77**, 378).

α-Naphthylamid $C_{16}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton (G., *J. pr.* [2] **77**, 380). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich.

β-Naphthylamid $C_{16}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton (G., *J. pr.* [2] **77**, 382). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Methyl-sulfanilsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93** [1916], 191; HALBERKANN, *B.* **54** [1921], 1836). — *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin (Bd. XII, S. 135) mit rauchender Schwefelsäure, zweckmäßig auf Temperaturen oberhalb 150° (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 410). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 244°; 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 28,4 Tle; unlöslich in Alkohol (G., SCH.). — $NaC_7H_8O_3NS + 3H_2O$. Tafeln. In Wasser ziemlich löslich (G., SCH.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Krystalle. In Wasser nicht leicht löslich (G., SCH.).

4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4), N.N-Dimethyl-sulfanilsäure $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) beim Erhitzen von Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) mit rauchender Schwefelsäure (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* **6**, 344; **7**, 1237; ARMSTRONG, *B.* **6**, 663; LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 260; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 556). Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure bei 5-stdg. Erhitzen auf 180° (DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54). Beim Erhitzen von schwefelsaurem Dimethylanilin unter Durchleiten eines Kohlendioxydstromes und gleichzeitigem Evakuieren (JUNGHAHN, *Ch. J.* **26**, 58). Neben N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 682) und anderen Produkten, beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxyd (Bd. XII, S. 156) bei 0° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1892). — Prismen oder Blättchen mit 1 H_2O; wird bei 135° wasserfrei; F: 270—271° (BA., T.). Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (BA., T.).

4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-sulfanilsäure-hydroxymethylat $C_9H_{15}O_4NS = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Perjodid wird erhalten, wenn man Sulfanilsäure in konzentrierter wäßriger Kalilauge löst, mit Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid stehen läßt und schließlich nach Abdestillieren des Methylalkohols mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt; behandelt man das Perjodid in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert die filtrierte Lösung mit Ammoniak und dampft bis zur Krystallbildung ein, so erhält man das Anhydrid $(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O$ (s. u.) (GRIESS, *B.* **12**, 2116). — Perjodid. Goldgrüne Blättchen. — Chloroplatinat $2C_9H_{14}O_3NS \cdot Cl + PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbrote Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Vierseitige Blättchen; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Äther (G., *B.* **12**, 2116).

4-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-sulfanilsäure $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) mit rauchender Schwefelsäure zweckmäßig auf Temperaturen oberhalb 150° (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 416; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1241). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 258° (G., SCH.). 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 10,4 Tle. Säure; elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1{,}26 \times 10^{-4}$ (G., SCH.). — $NaC_8H_{10}O_3NS + 3H_2O$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser). In Wasser leicht löslich (G., SCH.). — $AgC_8H_{10}O_3NS + H_2O$. Tafeln. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$. Tafeln (G., SCH.).

4(?)-Methyläthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-äthyl-anilin-sulfonsäure-(4?), N-Methyl-N-äthyl-sulfanilsäure (?) $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Methyläthylanilin (Bd. XII, S. 162) mit Schwefelsäure auf 180° bis 190° oder mit Chlorsulfonsäure (JONES, MILLINGTON, *C.* **1904** II, 952; vgl. DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* **73**, 54). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 249—250°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2 + 2H_2O$.

4-Diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N.N-Diäthyl-sulfanilsäure $C_{10}H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) beim Erhitzen von Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) mit rauchender Schwefelsäure (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* **7**, 1243; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 557).

4(?)-Anilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-sulfanilsäure (?), Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Diphenylamin-disulfonsäure-(4.4')(?) (S. 704) beim Erhitzen von Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) mit konz. Schwefelsäure auf 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* **6**, 1512; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — *Darst.* 200 g rauchende (20% SO_3 enthaltende) Schwefelsäure werden auf 5° abgekühlt, mit 100 g trocknem Acetyldiphenylamin (Bd. XII, S. 247) versetzt und 2 Stdn. auf 45° erwärmt; sodann trägt man in 250 ccm Wasser ein und kocht 3 Stdn. (GNEHM,

WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1027, 1051). — Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (G., WER.). Zerfällt beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure (M., WEI., *B.* **6**, 1513). — Verwendung zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 73092, 73178, 76072, 77328; *Frdl.* **3**, 115, 1001; **4**, 181, 182. — $NaC_{12}H_{10}O_3NS$. Sehr leicht löslich in Wasser (G., WER.). — $KC_{12}H_{10}O_3NS$. Blätter. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (M., WEI.). — $Cu(C_{12}H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser (G., WER.). — $Ba(C_{12}H_{10}O_3NS)_2$. Blättchen. Wenig löslich in Wasser (M., WEI.; G., WER.). — $Pb(C_{12}H_{10}O_3NS)_2$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (M., WEI.).

2'.4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von sulfanilsaurem Natrium in wäßr. Lösung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Gegenwart von Natriumacetat (TURNER, D. R. P. 152406; *C.* **1904** II, 273). — Nadeln. Beim Nitrieren entsteht ein grüngelber Farbstoff (T.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Baumwollfarbstoff (DAHL & Co., D. R. P. 105058; *C.* **1899** II, 1078).

NO_2
$O_2N\cdot\langle\quad\rangle\cdot NH\cdot\langle\quad\rangle\cdot SO_3H$

4-Pikrylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Pikryl-sulfanilsäure, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_8O_9N_4S = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Sulfanilsäure (S. 695) in alkoh. Natronlauge mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (TURPIN, *Soc.* **59**, 717). Durch Erhitzen von Sulfanilsäure, Pikrylchlorid und Natriumacetat in konzentrierter wäßriger Lösung auf 100° oder besser auf 120—150° (NOELTING, v. SALIS-MAYENFELD, D. R. P. 42276; *Frdl.* **1**, 326). — Gelber Farbstoff. — $NaC_{12}H_7O_9N_4S + 2^1/_2H_2O$. Orangegelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (T.).

4(?)-Methylanilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-phenyl-sulfanilsäure(?), N-Methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4?) $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* 185 g Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) werden mit 100 g gewöhnlicher Schwefelsäure 10 Stdn. lang auf 160° erhitzt (CLOËZ, *C. r.* **124**, 900). — Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — Gemeinsame Oxydation mit Diphenylaminsulfonsäure: GEIGY & Co., D. R. P. 73178; *Frdl.* **3**, 1001. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.).

4-[2-Nitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2-Nitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure $C_{13}H_{12}O_5N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) und sulfanilsaurem Natrium in Wasser in Gegenwart von kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 109608; *C.* **1900** II, 408). — Schwach gelblicher Niederschlag. Löslich in heißem Wasser. Nicht unzersetzt schmelzbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure (S. 701).

4-[4-Nitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Nitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure $C_{13}H_{12}O_5N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und sulfanilsaurem Natrium in Wasser in Gegenwart von kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 109608; *C.* **1900** II, 408). — In Wasser schwerer löslich als N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure (S. 701).

4-[2.4-Dinitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2.4-Dinitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[2.4-Dinitro-benzyl]-sulfanilsäure $C_{13}H_{11}O_7N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus sulfanilsaurem Natrium (S. 698) und 2.4-Dinitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 344) in wäßr. Lösung bei 80—90° (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 549). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Wird durch Kochen mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zunächst zu (nicht näher beschriebener) N-[2.4-Dinitro-benzal]-sulfanilsäure oxydiert, die sich aber in der heißen Lösung sofort in Sulfanilsäure und 2.4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) spaltet. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Gelblichweiße Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

4-β-Naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-β-Naphthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-β-Naphthyl-sulfanilsäure $C_{16}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), sulfanilsaurem Natrium und Alkalidisulfit auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 282). — $NaC_{16}H_{12}O_3NS$. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in wäßr. Alkohol, schwer in Wasser. — Kupfersalz. Hellgrün. Schwer löslich.

Verbindung aus Sulfanilsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_7H_9O_6NS_2$ = $(HO_3S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von sulfanilsaurem Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfitlösung (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2803). — $Na_2C_7H_7O_6NS_2$ („methylanilin-p.ω-disulfonsaures Natrium"). Wird von starker Salzsäure unter Abscheidung von Sulfanilsäure zersetzt.

4-Benzalamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzal-anilin-sulfonsäure-(4), Benzalsulfanilsäure $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von 9 g Benzalanilin (Bd. XII, S. 195), gelöst in 35 g Schwefelsäuremonohydrat, mit 30 g rauchender Schwefelsäure (33,6% SO_3-Gehalt) (SCHWALBE, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 653; *C.* **1903** I, 231). — Verhalten beim Sulfurieren und Nitrieren: SCH., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 632, 653; *C.* **1903** I, 231.

4-[2-Nitro-benzalamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2-Nitro-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Eine wäßr. Lösung eines Alkalisalzes der [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure entsteht bei der Oxydation einer wäßr. Alkalisalzlösung der N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Kaliumpermanganat (Höchster Farbwerke, D.R.P. 93539; *Frdl.* **4**, 132). — Die Säure ist nicht in freiem Zustand erhalten worden. Säuert man die wäßr. Lösungen ihrer Alkalisalze mit verd. Mineralsäuren an, so erhält man 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und Sulfanilsäure (S. 695) (Hö. Fa., D.R.P. 93539). Die wäßr. Lösungen der Alkalisalze geben mit salzsaurem Anilin [2-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) und Sulfanilsäure (Hö. Fa., D.R.P. 97948; *C.* **1898** II, 742).

N-[4-Nitro-benzalamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Nitro-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Eine wäßr. Lösung eines Alkalisalzes der [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure entsteht bei der Oxydation einer wäßr. Alkalisalzlösung der N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Kaliumpermanganat (Höchster Farbwerke, D.R.P. 93539; *Frdl.* **4**, 132). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht erhalten worden. Säuert man die wäßr. Lösungen ihrer Alkalisalze mit verd. Mineralsäuren an, so erhält man 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und Sulfanilsäure (S. 695) (Hö. Fa., D.R.P. 93539). Die wäßr. Lösungen der Alkalisalze geben mit salzsaurem p-Toluidin [4-Nitro-benzal]-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) und Sulfanilsäure (Hö. Fa., D.R.P. 97948; *C.* **1898** II, 742).

Glutacondialdehyd-bis-[4-sulfo-anil] bezw. 1-[4-Sulfo-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-sulfo-anil] $C_{17}H_{16}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bezw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bezw. inneres Salz. Zur Frage der Konstitution vgl. die bei der entsprechenden Anilinverbindung (Bd. XII, S. 204) angeführte Literatur. — *B.* Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium, Pyridin und Bromcyan in Wasser (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 131). — $NaC_{17}H_{15}O_6N_2S_2$. In krystallwasserhaltigem Zustande hellrote goldglänzende Nadeln; wird bei 140° wasserfrei und ist dann schwarzviolett; färbt sich an der Luft schnell wieder rot; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-phenylimino]-pentanon-(2) $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ oder $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bezw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung im Bd. XII, S. 211, Zeile 14 von unten). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824. — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* **239**, 363). Beim Eintragen von Furfurol in eine wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Anilin (SCH.). — Violette Krystallmasse mit 1 H_2O. Löst sich in Soda unter Entfärbung; Essigsäure stellt die tiefrote Farbe der Lösung wieder her (SCH.).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) bezw. 4-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-sulfanilsäure, 4-[4-Sulfo-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_5NS$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) und sulfanilsaurem Natrium (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 136618; *C.* **1902** II, 1440). — Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden auf 260—270° entsteht ein brauner substantiver Schwefelfarbstoff.

I. O, ·OH, $\ddot{N} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ II. O, :O, $\dot{N}H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

4-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Acetyl-sulfanilsäure $C_8H_9O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4539). Durch Eintragen von Acetanilid in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1366). Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium bei 6—8-stdg. Kochen mit Eisessig (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 92796; *Frdl.* **4**, 1152) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **17**, 707). Das Natriumsalz wird auch erhalten, wenn man trocknes sulfanilsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid mischt, wobei eine Temperaturerhöhung bis über 100° eintritt, das Reaktionsprodukt mit trocknem Äther wäscht, im Vakuum über Natronkalk trocknet und schließlich ca. 10 Stdn. im trocknen Luftstrom auf 150—160° erhitzt (SCHROETER, *B.* **39**, 1562). Man erhält Lösungen von Salzen der N-Acetyl-sulfanilsäure, wenn man auf die wäßr. Lösungen sulfanilsaurer Salze Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* **1902** I, 686). N-Acetyl-sulfanilsäure bezw. ihre Salze werden erhalten, wenn man 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611) oder 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) mit einem sauren oder neutralen schwefligsauren Salz der Erdalkalien oder Alkalien und Wasser unter Druck auf 150—200° erhitzt (H.-LA R. & Co., D. R. P. 101777; *C.* **1899** I, 1175). Die freie N-Acetyl-sulfanilsäure wird erhalten, wenn man ihre Salze in konzentrierter wäßriger Lösung mit einem großen Überschuß von Salzsäure behandelt (H. F.; SCH.). — Krystallisiert mit 2 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und konz. Salzsäure (SCH.); schwer löslich in Eisessig (SÖ., ST.). Ist in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte beständig; wird beim Erwärmen in verdünnter wäßriger Lösung langsam, in stark konzentrierter wäßriger Lösung schnell verseift; die Verseifung verläuft in alkoh. Lösung schneller als in wäßriger (SCH.). Das Natriumsalz wurde unter dem Namen Cosaprin als Antipyreticum empfohlen (SCHWARZ, *C.* **1897** I, 611). — $NaC_8H_8O_4NS$. Prismen (N., B.). Äußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Äther (SCH.).

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der alkoh. Lösung des N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorids (s. u.) und Natriumalkoholat (SCHROETER, *B.* **39**, 1563). — Nadeln (aus Benzol). F: 115°.

Chlorid $C_8H_8O_3NClS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus trocknem N-acetyl-sulfanilsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid (SCH., *B.* **39**, 1563). — Nadeln (aus Benzol). F: 149° (SCH.). Leicht löslich in Äther, Essigester und Alkohol (SCH.). Wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser unverändert gefällt (SCH.). — Läßt sich in alkoh. Lösung durch Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in 4-Acetamino-thiophenol (Bd. XIII, S. 541) überführen (ZINCKE, JOERG, *B.* **42**, 3367).

Amid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid (s. o.) und wäßr. Ammoniak (GELMO, *J. pr.* [2] **77**, 371). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. — Gibt bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure Sulfanilsäure-amid (S. 698).

Anilid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und Anilin (Bd. XII, S. 59) (G., *J. pr.* [2] **77**, 373). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 214°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Sulfanilsäure-anilid (S. 698).

o-Toluidid $C_{15}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (G., *J. pr.* [2] **77**, 374). — Prismen oder Blätter (aus verd. Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton.

m-Toluidid $C_{15}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (G., *J. pr.* [2] **77**, 376). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

p-Toluidid $C_{15}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (G., *J. pr.* [2] **77**, 377). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 209°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

α-Naphthylamid $C_{18}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in heißem Alkohol (G., *J. pr.* [2] **77**, 380). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 215°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton.

β-Naphthylamid $C_{18}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in heißem Alkohol

(G., *J. pr.* [2] **77**, 381). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton.

p-Phenetidid $C_{16}H_{18}O_4N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in Alkohol (SCHROETER, *B.* **39**, 1564). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 204°.

4(?)-Acetylanilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-N-acetyl-sulfanilsäure (?), N-Acetyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4?) $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandlung von Acetyldiphenylamin (Bd. XII, S. 247) mit rauchender Schwefelsäure (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1028). — $Ba(C_{14}H_{12}O_4NS)_2$. Zerfließliche Masse.

4-Benzamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Benzoyl-sulfanilsäure $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* In geringer Menge neben anderen Sulfonsäuren bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 266; vgl. ARMSTRONG, *Report of the British Assoc. for the advancement of science* **1899**, 686). Das Kaliumsalz wird erhalten beim Erwärmen von sulfanilsaurem Kalium (S. 698) mit Benzoylchlorid (E., L.), das Natriumsalz beim Schütteln von sulfanilsaurem Natrium mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHROETER, *B.* **39**, 1565). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (E., L.). Zerfällt beim Erwärmen in wäßr. Lösung leicht in Benzoesäure und Sulfanilsäure (E., L.). — $NaC_{13}H_{10}O_4NS$. Nadeln (aus Wasser) (SCH.). — $KC_{13}H_{10}O_4NS + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (E., L.). — $Cu(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 6 H_2O$. Grünliche Nadeln (E., L.). — $AgC_{13}H_{10}O_4NS$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (E., L.). — $Ca(C_{13}H_{10}O_4NS)_2$. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (E., L.). — $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4 H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem (E., L.). — $Pb(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4 H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (E., L.).

Chlorid $C_{13}H_{10}O_3NClS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der N-Benzoyl-sulfanilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 176°.

N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N'-Oxalyl-di-sulfanilsäure, N.N'-Bis-[4-sulfo-phenyl]-oxamid, Oxanilid-disulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Oxanilid (Bd. XII, S. 284) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe sich in Wasser klar löst (WÜLFING, D. R. P. 65212; *Frdl.* **3**, 44; vgl. BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 16). — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (B., K.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure völlig in Oxalsäure und Sulfanilsäure (B., K.). — $Na_2C_{14}H_{10}O_8N_2S_2$ (bei 110°). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Ätzalkalien (W.). — $BaC_{14}H_{10}O_8N_2S_2$. Schwer löslich (B., K.).

Monothiooxalsäure-anilid-[4-sulfo-anilid], Monothiooxanilid-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben kleinen Mengen von Isatin (Syst. No. 3206) und von Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid]

$C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 4308) bezw. deren Spaltungsprodukten Benzthiazol-carbonsäure-(2) und Sulfanilsäure (S. 695), beim Stehenlassen der Lösung von Thiooxanilid (Bd. XII, S. 289) in konz. Schwefelsäure (REISSERT, *B.* **37**, 3723). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Mineralsäuren. Bildet beim Kochen mit Natronlauge neben kleinen Mengen Anilin, Schwefelwasserstoff und Oxalsäure als Hauptprodukte Thiooxanilsäure (Bd. XII, S. 288) und Sulfanilsäure. — $NaC_{14}H_{11}O_4N_2S_2$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Natronlauge.

Diäthylmalonsäure-amid-[4-sulfo-anilid] $C_{13}H_{18}O_5N_2S = H_2N\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben Diäthylmalonsäure-amid-anilid (Bd. XII, S. 301) beim Erhitzen von Diäthylcyanessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 301) mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 347). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Reagiert stark sauer.

4-Carboxyamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Carboxy-sulfanilsäure, Sulfanilsäure-N-carbonsäure, [4-Sulfo-phenyl]-carbamidsäure, Carbanilsäure-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_5NS = HO_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben Sulfanilsäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Carbanilid (Bd. XII, S. 352) auf dem Wasserbade (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1288). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2$. Nadeln.

4-Carbomethoxyamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Carbomethoxy-sulfanilsäure, Sulfanilsäure-N-carbonsäuremethylester, [4-Sulfo-phenyl]-carbamidsäure-methylester, Carbanilsäuremethylester-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

B. Beim Auflösen von 1 Tl. Carbanilsäure-methylester (Bd. XII, S. 319) in 2—3 Tln. rauchender Schwefelsäure (HENTSCHEL, *B.* **18**, 979; *J. pr.* [2] **34**, 423). Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium (S. 698), Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) und Natronlauge (NOELTING, *B.* **21**, 3155). — Prismen. Schmilzt bei 188° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., *B.* **18**, 979). — $Pb(C_8H_8O_5NS)_2$. Prismen (H., *B.* **18**, 979).

4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1), [4-Sulfo-phenyl]-harnstoff $C_7H_8O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Sulfanilsäure (S. 695) und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung kocht und die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *G.* **18**, 319; *A.* **248**, 156). Das Ammoniumsalz bildet sich beim Erhitzen von 20 g wasserfreier Sulfanilsäure mit 10,5 g Harnstoff auf 115—120° (VILLE, *Bl.* [3] **6**, 6). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (V.). — $KC_7H_7O_4N_2S$. Schuppen (aus verd. Alkohol) (P., M.). — $Ba(C_7H_7O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Prismen. Verliert im Vakuum 1 H_2O und geht in ein Salz $Ba(C_7H_7O_4N_2S)_2 + 2H_2O$ über, das bei 100° wasserfrei wird (V.).

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-N'-[4-sulfo-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben wenig N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium (S. 698), gelöst in 8—10 Tln. Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3232). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — $AgC_{13}H_{11}O_4N_2S$. Nadeln und Prismen. — $Ca(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). — $Ba(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

4-Guanidino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Guanyl-sulfanilsäure, [4-Sulfo-phenyl]-guanidin $C_7H_9O_3N_3S = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $(H_2N)_2C:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei 2-tägigem Digerieren eines Gemisches aus 10 g Sulfanilsäure, 200 g Wasser, 3 g Cyanamid (Bd. III, S. 74) und 20—25 Tropfen Ammoniak auf dem Wasserbade (VILLE, *C. r.* **104**, 1281; *Bl.* [2] **49**, 41). — Tafeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Reagiert neutral.

4-Thioureido-benzol-sulfonsäure-(1), [4-Sulfo-phenyl]-thioharnstoff $C_7H_8O_3N_2S_2 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Sulfanilsäure (S. 695) mit Rhodankalium (Bd. III, S. 150) auf 140° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *G.* **18**, 320; *A.* **248**, 156). — $KC_7H_7O_3N_2S_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester, Carbanilid-sulfonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des in Alkohol suspendierten Silbersalzes der Carbanilid-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Äthyljodid am Rückflußkühler (PAAL, GANSER, *B.* **28**, 3233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in konzentrierter wäßriger Lösung in Gegenwart von Kupferpulver auf 115—120° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 57) mit Anthranilsäure (S. 310) und Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung in Gegenwart von wenig Kupferpulver unter Druck auf 160° (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C.* **1906** II, 931). — Saures Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 265° unter lebhafter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol (Hö. FA.). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (G., U.).

CO_2H

$C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

Diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (S. 699) beim Erhitzen von Diphenylamin mit konz. Schwefelsäure auf 150—170°; man trennt die beiden Säuren in Form der Bariumsalze, von denen das der Monosulfonsäure in Wasser nur wenig, das der Disulfonsäure leicht löslich ist (MERZ, WEITH, *B.* **5**, 283; *B.* **6**, 1513). — *Darst.* Diphenylamin wird mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° oder mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf 110—120° erhitzt (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1053). — $K_2C_{12}H_9O_6NS_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle (G., W.). — $CuC_{12}H_9O_6NS_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° (G., W.). — $BaC_{12}H_9O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln (G., W.). Sehr leicht löslich in Wasser (M., W.).

Triphenylamin-trisulfonsäure-(4.4'.4''?) $C_{18}H_{15}O_9NS_3 = N(C_6H_4 \cdot SO_3H)_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Triphenylamin (Bd. XII, S. 181) in überschüssige rauchende Schwefelsäure bei 60° (HERZ, *B.* **23**, 2541). — $Na_3C_{18}H_{12}O_9NS_3$. Krystallpulver (aus siedendem ca. 95%igem Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

2.4 - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (4') $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Dinitrodiphenylaminsulfonsäure (S. 700) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* **1905** II, 1520). — Natriumsalz. Krystalle. In heißem Wasser leicht löslich.

$H_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

4-[4-Amino-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Amino-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Amino-benzyl]-sulfanilsäure $C_{13}H_{14}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Vermischen von sulfanilsaurem Natrium (S. 698) mit Formaldehyd und salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung (Höchster Farbwerke, D. R. P. 116959; *C.* **1901** I, 150). — Löslich in einem Überschuß von Mineralsäure mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Toluidin in wäßr. Lösung entstehen 4.4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 254) und Sulfanilsäure. — Natriumsalz. Gelber Niederschlag. Löslich in Sodalösung.

4-[4-Dimethylamino-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Dimethyl-amino-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Dimethylamino-benzyl]-sulfanilsäure $C_{15}H_{18}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Sulfanilsäure (S. 695), Formaldehyd und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in salzsaurer Lösung (Hö. Fa., D. R. P. 116959; *C.* **1901** I, 150). — Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Löst sich in überschüssiger Essigsäure mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Farblose Kryställchen (aus heißem Wasser).

4-[4-Äthylamino-3-methyl-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthyl-amino-3-methyl-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Äthylamino-3-methyl-benzyl]-sulfanilsäure $C_{16}H_{20}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Vermischen von sulfanilsaurem Natrium (S. 698) mit Formaldehyd, Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und Salzsäure (Hö. Fa., D. R. P. 116959; *C.* **1901** I, 150). — Löslich in Mineralsäuren. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

4.4'.4''-Tris-[4(?)-sulfo-anilino]-triphenylmethan, N.N'.N''-Tris-[4(?)-sulfo-phenyl]-paraleukanilin $C_{37}H_{31}O_9N_3S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (S. 699) mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in saurer wäßriger Lösung unter Anwendung von wenig Oxydationsmittel (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1030; G., *Z. Ang.* **12**, 1128). — Krystallinische Masse. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft blau.

$(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_3CH$

4.4'.4''-Tris-[4(?)-sulfo-anilino]-triphenylcarbinol, N.N'.N''-Tris-[4(?)-sulfo-phenyl]-pararosanilin, Helvetiablau $C_{37}H_{31}O_{10}N_3S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 2 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (S. 699) mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in schwach saurer Lösung zu (nicht näher beschriebenem) 4.4'-Bis-[4(?)-sulfo-anilino]-diphenylmethan und oxydiert dieses zusammen mit 1 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) mit Eisenchlorid, Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln in siedender wäßriger Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 73092, 77328; *Frdl.* **3**, 115; **4**, 182; vgl. auch GEI. & Co., D. R. P. 73178; *Frdl.* **3**, 1001). — Der Farbstoff bildet kupferglänzende Kryställchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit blauer Farbe löslich sind; färbt Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle blau (GEI. & Co., D. R. P. 73092). Absorptionsspektrum des Dinatriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 283.

$(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$

4-[4-Amino-benzalamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Amino-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [4-Amino-benzal]-sulfanilsäure $C_{13}H_{12}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Schwefelnatrium und Schwefel auf dem Wasserbade (Höchster Farbwerke, D. R. P. 99542; *C.* **1899** I, 238). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Säuren in Sulfanilsäure und das rote Umwandlungsprodukt des 4-Amino-benzaldehyds (S. 30). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.

4-[4-Äthylamino-benzalamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthylamino-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [4-Äthylamino-benzal]-sulfanilsäure $C_{15}H_{16}O_3N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Äthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (S. 36) in verd. Salzsäure und warmer wäßriger Sulfanilsäurelösung (ULLMANN, FREY, *B.* **37**, 857). — Rotbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe; aus der alkal. Lösung scheidet sich sehr bald 4-Äthylamino-benzaldehyd (S. 36) ab.

N.N′-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N′-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-di-sulfanilsäure, 3.6-Dichlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-chinon $C_{18}H_{12}O_8N_2Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Sulfanilsäure auf Chloranil (Bd. VII, S. 636) in Gegenwart von Kalilauge (IMBERT, PAGÈS, *Bl.* [3] **19**, 575). — Kaliumsalz. Braune bronzeähnliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser mit braungrüner Farbe. — Bariumsalz. Unlöslicher Niederschlag. — Bleisalz. Unlöslicher Niederschlag.

O
Cl· ·NH·$C_6H_4\cdot SO_3H$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH$· ·Cl
O

N.N′-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4(?)-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N′-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-di-sulfanilsäure(?), 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[4(?)-sulfo-anilino]-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_8N_4Br_2S_2 = (HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2)(NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 219) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121684; *C.* **1901** II, 77). — Graues Pulver. Leicht löslich in Wasser mit rein blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot; färbt Wolle in saurem Bade blau (B. A. S. F.). Findet Verwendung als Farbstoff unter dem Namen Anthrachinonblau (*Schultz, Tab.* No. 861).

5.5′-Bis-[4-sulfo-anilino]-3.3′-dimethoxy-diphenochinon-(4.4′), „Lignonblau-p-disulfonsäure" $C_{26}H_{22}O_{10}N_2S_2$ =
$OC<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)=\!=\!=CH\\C(NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H):CH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CH=\!=\!=C(O\cdot CH_3)\\CH:C(NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)\end{matrix}>CO$. Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* **42**, 1852. — *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man 15 Tle. Cörulignon (Bd. VIII, S. 537), gelöst in 16—20 Tln. siedendem Eisessig, mit 23 Tln. sulfanilsaurem Natrium (S. 698), gelöst in 15 Tln. kochendem Eisessig, versetzt und einige Minuten auf 100° erhitzt (LIEBERMANN, FLATAU, *B.* **30**, 241). — $Na_2C_{26}H_{20}O_{10}N_2S_2$. Unlöslich in Alkohol (L., F.).

N.N′-[4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N′-[4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)]-di-sulfanilsäure, 4.8-Bis-[4-sulfo-anilino]-1.5-dioxy-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_{10}N_2S_2 = (HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH)(HO)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)(NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 24-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 10 kg Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543), 10 kg Borsäure, 15 kg Natriumacetat und 30 kg sulfanilsaurem Natrium mit 50 l 50%iger Essigsäure auf etwa 100°; man verdünnt mit der 4-fachen Menge Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *C.* **1907** II, 765). Beim Erhitzen eines Gemisches von 10 kg 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 553), 25 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure, 20 kg Natriumacetat und 30 kg sulfanilsaurem Natrium mit 50 l 50%iger Essigsäure (H. F.). — Nur als Natriumsalz isoliert. Dieses ist in Wasser mit blauer, durch Alkalien kaum veränderter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, durch Borsäure wird sie etwas grünstichig; durch Wasserzusatz tritt Entfärbung der Lösung ein, während ein blauer, in reinem Wasser leicht löslicher Niederschlag entsteht. Färbt ungebeizte Wolle in reinblauen Tönen.

4-Benzolsulfamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $C_{12}H_{11}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus sulfanilsaurem Natrium in wenig Wasser, Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Natronlauge (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). — Krystalle. F: 78°. Leicht löslich in Wasser. — Läßt sich mit der Diazoverbindung aus 4-Nitro-anilin zu einer Azoverbindung kuppeln; bei der Einw. anderer Diazoverbindungen entstehen dagegen keine Azo-, sondern Diazoamino-verbindungen $R\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). — $NaC_{12}H_{10}O_5NS_2$. Krystalle (aus Alkohol) (SCH., *B.* **39**, 1566).

Chlorid $C_{12}H_{10}O_4NClS_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). — Nadeln (aus Essigester). F: 177°.

4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4), N-Nitro-sulfanilsäure $C_6H_6O_5N_2S = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, s. Syst. No. 2221.

4-Methylnitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-N-methyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Nitro-N-methyl-sulfanilsäure $C_7H_8O_5N_2S = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Kochen des neutralen Kaliumsalzes der 4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (p-Sulfo-diazobenzolsäure) (Syst. No. 2221) mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 13, 33). — $KC_7H_7O_5N_2S$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trimethylester $C_9H_{14}O_6NSP = (CH_3 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid (s. u.) und Methylalkohol (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 253). — Schuppen. F: 114°.

[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-triäthylester $C_{12}H_{20}O_6NSP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid und absol. Alkohol (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 251). — Blättchen. F: 102°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Sulfanilsäure und Diäthylphosphorsäure (Bd. I, S. 332).

[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid $C_6H_5O_3NCl_3SP = Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Sulfanilsäure und PCl_5 unter trocknem Benzol (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 250). — Körnige Krystalle. F: 158°. Löslich in Benzol, Äther und heißem Chloroform.

Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

3-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-anilins (Bd. XII, S. 597) auf 160° unter 20—30 mm Druck (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 84). — In Wasser ziemlich schwer löslich. — $NaC_6H_5O_3NClS + 4H_2O$. Nadeln. Verwittert an der Luft.

SO_3H · Cl · NH_2

2.5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 40 g 2.5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) mit 120 g einer 18% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure auf 170—180° (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3513). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in heißem Wasser (N., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 2.5-Dichlor-chinon (Bd. VII, S. 632) (N., K.). Liefert in wäßr. Lösung mit Brom 3.6-Dichlor-2.4-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 662) (N., K.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die in Salzsäure suspendierte 2.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4) entsteht das entsprechende Diazoanhydrid $C_6H_2Cl_2{<}{}^{N_2}_{SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2202) (N., K.; N., BATTEGAY, *B.* **39**, 84). — $NaC_6H_4O_3NCl_2S + 5H_2O$. Blättchen. In Wasser leicht löslich (N., K.). — $Ba(C_6H_4O_3NCl_2S)_2$ (N., K.).

SO_3H · Cl · Cl · NH_2

3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663), beim Eintragen von 4 At.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von Sulfanilsäure (SCHMITT, *A.* **120**, 138; LENZ, *A.* **181**, 24). Neben 2.4.6-Tribrom-anilin und 6-Brom-anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 779), beim Behandeln von Anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 778) in Wasser mit 2 At.-Gew. Brom (ZANDER, *A.* **198**, 12, 16). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 g heißem Wasser 21 g 35%iger Salzsäure und läßt eine frisch bereitete, auf 150 ccm verdünnte Lösung von 10 ccm Brom in einer 16 g NaOH enthaltenden Lauge zutropfen (HEINICHEN, *A.* **253**, 269); zweckmäßig arbeitet man bei 0° (ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 735). Man gibt zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heißem Wasser 37,6 g einer 43%igen Bromwasserstoffsäure (entsprechend 16 g HBr) und läßt eine Lösung von 11,1 g bromsaurem Kalium in 250 ccm Wasser zutropfen (H.). — Säulenförmige Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser) (SCH.). Säulen mit $2H_2O$ (Z.). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft (SCH.; Z.) und werden bei 110° wasserfrei (SCH.). Beginnt wenige Grade oberhalb 180, sich zu zersetzen (SCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Z.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 611. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2.6-Dibrom-chinon (Bd. VII, S. 640), (H., *A.* **253**, 285). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat entsteht 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2152) (RODATZ, *A.* **215**, 222; LIMPRICHT, *B.* **18**, 1423), daneben werden Schwefelsäure, Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und

SO_3H Br · · Br NH_2

Ammoniak gebildet (LI.). Die 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') entsteht auch bei der Oxydation des Natriumsalzes der 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit Chlorkalk (LENZ, *A.* **330**, 39). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) unter guter Kühlung 2.6-Dibrom-4-nitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 227). Zur Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) vgl. LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 257. 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (Kp: 160°) unter gleichzeitigem Einleiten von überhitztem Wasserdampf 2.6-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) (H., *A.* **253**, 275; WILLGERODT, FRISCHMUTH, *J. pr.* [2] **71**, 562; vgl. LIMPRICHT, *B.* **10**, 1541; O., P.). — $KC_6H_4O_3NBr_2S$. Nadeln (Z.). — $AgC_6H_4O_3NBr_2S$ (SCH.). — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (SCH.). — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 g wäßr. Lösung von 11° enthalten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (SCH.).

3.5-Dibrom-4-nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-2.6-dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_5N_2Br_2S = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$, s. Syst. No. 2221.

2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Jod-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) mittels Ferrosulfat und Kalilauge (BOYLE, *Soc.* **95**, 1709). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

SO_3H · I · NH_2

3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 17,3 g Sulfanilsäure, gelöst in ca. 2 l Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure, mit 16,3 g Chlorjod (KALLE & Co., D. R. P. 129808; *C.* **1902** I, 899; BOYLE, *Soc.* **95**, 1693). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (K. & Co.). — Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der diazotierten Säure mit Methylalkohol oder 95%igem Alkohol in 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 64) überführen (B.).

SO_3H · I · NH_2

3.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NI_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einer verdünnten salzsauren Lösung von Sulfanilsäure mit wenig mehr als 2 Mol.-Gew. Chlorjod (KALLE & Co., D. R. P. 129808; *C.* **1902** I, 899; BOYLE, *Soc.* **95**, 1710). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (K. & Co.).

SO_3H · I · I · NH_2

2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 85 g m-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258) mit 800 ccm Natriumsulfitlösung, enthaltend 200 g Salz, unter Umrühren bis zum Schmelzen (NIETZKI, HELBACH, *B.* **29**, 2448; D. R. P. 86097; *Frdl.* **4**, 90). Durch partielle Reduktion von 2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) (N., H.). — Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Zerfällt mit verd. Schwefelsäure bei 180° in Schwefelsäure und 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 89091; *Frdl.* **4**, 723. — $KC_6H_5O_5N_2S$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol) (N., H., *B.* **29**, 2448).

SO_3H · NO_2 · NH_2

3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit alkoh. Ammoniak auf 180° (GOSLICH, *A.* **180**, 102). Durch Erhitzen von 1 Tl. 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (POST, HARDTUNG, *A.* **205**, 96; vgl. NIETZKI, LERCH, *B.* **21**, 3222). Man versetzt eine Lösung des Natriumsalzes der N-Acetyl-sulfanilsäure (S. 702) in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure, die zuvor mit etwas Schwefelsäure gemischt wird, führt die hierbei entstandene (nicht isolierte) N-Acetyl-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) in ihr Calciumsalz über und erhitzt dieses mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 295). Man behandelt 1 Tl. Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure von 18—20% Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade, fügt 2 Tle. konz. Schwefelsäure hinzu, läßt die berechnete Menge Salpetersäure, gemengt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, bei 0° eintropfen und gießt das Gemisch auf wenig Eis (N., L., *B.* **21**, 3220). — Gelbe Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, verd. Schwefelsäure und konz.

SO_3H · NO_2 · NH_2

Salzsäure (N., L.). — Geht beim Kochen mit Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak in 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) über (N., L.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,2) auf 170—180° 2-Nitro-anilin (N., B.). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) 2.4-Dinitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 228). Liefert in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure das Diazoanhydrid $O_2N\cdot C_6H_3<{N_2 \atop SO_2}>O$ (Syst. No. 2202) (N., L.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 129539; *C.* **1902** I, 792. — $NH_4C_6H_5O_5N_2S$. Gelbe Krystalle. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 6° 13,44 g Salz (G.). — $KC_6H_5O_5N_2S + H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (P., H.). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 6° 5,29 g wasserfreies Salz (G.). — $Ca(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2\,{}^1/_2\,H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in 4—6 Tln. siedenden Wassers (P., H.). — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2\,{}^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (P., H.) oder Blättchen (G.). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 9° 0,5168 g wasserfreies Salz (G.). — $Pb(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2\,H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz (G.).

Chlorid $C_6H_5O_4N_2ClS = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2Cl$. Hellgelbe Tafeln (aus Äther). F: 59° bis 60° (GOSLICH, *A.* **180**, 103).

Amid $C_6H_7O_4N_3S = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 120° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3788). Durch sukzessives Behandeln von 4-Fluor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (HOLLEMAN, *R.* **24**, 31). — Goldglänzende Blättchen oder tiefgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (P. F.; H.).

3-Nitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim Kochen von 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit 3—4 Tln. Anilin; man zerlegt das Anilinsalz in siedendem Wasser mit Bariumhydroxyd (P. FISCHER, *B.* **24**, 3791). — Orangefarbene Kryställchen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther. — $NH_4C_{12}H_9O_5N_2S + {}^1/_2\,H_2O$. Goldglänzende Blättchen. — $NaC_{12}H_9O_5N_2S + H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + H_2O$. Dunkelgoldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{10}O_5N_2S$. Gelbbraune Nadeln.

Amid $C_{12}H_{11}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf das Kaliumsalz der 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (s. o.) Phosphorpentachlorid einwirken und behandelt das hierbei entstandene Sulfochlorid (rotbraune Nadeln) mit Ammoniumcarbonat in der Wärme (P. F., *B.* **24**, 3793). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

Anilid $C_{18}H_{15}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-3-nitro-benzolsulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 72) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (P. F., *B.* **24**, 3794). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

3-Nitro-4-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 2′-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht beim Kochen des p-Toluidinsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XII, S. 899) mit p-Toluidin (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 382). — Das p-Toluidinsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° 2′-Nitro-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 906). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{13}H_{12}O_5N_2S$. Orangefarbene Nadeln.

2′-Nitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(4′) $C_{12}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und dem Natriumsalz der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei 140—150° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 107996; *C.* **1900** I, 1056). — Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 130—140° einen schwarzen Schwefelfarbstoff. — Natriumsalz. Braunrote Krystalle.

NO_2 (am zweiten Ring)
$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3\cdot SO_3H$

N.N′-Oxalyl-bis-[3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N′-Bis-[2-nitro-4-sulfo-phenyl]-oxamid, 2.2′-Dinitro-oxanilid-disulfonsäure-(4.4′) $C_{14}H_{10}O_{12}N_4S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Oxanilid-disulfonsäure-(4.4′) (S. 703) mit Salpeterschwefelsäure bei 40—50° (WÜLFING, D.R.P. 65212; *Frdl.* **3**, 44). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° unter Druck 2-Nitro-anilin. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung.

2′-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4′) $C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) und Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) in Sodalösung und erhitzt unter Druck auf 140—145°

SO_3H (am ersten Ring) NO_2 (am zweiten Ring)
$C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3\cdot SO_3H$

(Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 189939; *C.* **1907** II, 2010). — Gibt mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Schwefelsäuremonohydrat 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2-nitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773). — Dinatriumsalz. Rote krystallwasserhaltige Prismen. Leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe.

x-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) $C_{12}H_{10}O_8N_2S_2$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrierung der Diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) (S. 704) (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1054). — $K_2C_{12}H_8O_8N_2S_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. Läßt sich durch Ferrosulfat und Barytwasser zu x-Amino-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) (S. 718) reduzieren. — $BaC_{12}H_8O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle.

6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_5N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) und wäßr. oder alkoh. Ammoniak (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 204574; *C.* **1909** I, 480). Aus 3-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 604) durch Sulfurieren, nachfolgendes Nitrieren und Verseifen der erhaltenen Acetylverbindung der 5-Chlor-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (B. A. S. F., D. R. P. 206345; *C.* **1909** I, 964). — Bildet eine sehr wenig lösliche gelbliche Diazoverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 206345). Geht bei längerem Erwärmen mit wäßr. Säuren auf dem Wasserbade in 5-Chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 730) über (B. A. S. F., D. R. P. 206345). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 204574, 206463; *C.* **1909** I, 480, 1057. — Kaliumsalz. Goldgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

SO_3H; Cl; NO_2; NH_2

6-Chlor-3-nitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5N_2ClS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358; *C.* **1909** I, 883). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. In heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser wenig löslich.

3.5-Dinitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (ULLMANN, *A.* **366**, 104). — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure 2.6-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 758). — $KC_6H_4O_7N_3S$. Gelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Aceton.

SO_3H; O_2N; NO_2; NH_2

3.5-Dinitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_7N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht bei der Einw. von Anilin auf eine heiße wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (ULLMANN, *A.* **366**, 106). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_9O_7N_3S$. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt gegen 252° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Färbt sich beim Übergießen mit starker Lauge violett und löst sich dann beim Erwärmen orangefarben.

Anilid $C_{18}H_{14}O_6N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 80) in Benzol beim Kochen mit Anilin (ULLMANN, *A.* **366**, 107). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid (Bd. XII, S. 570).

2'.6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(4') $C_{12}H_9O_8N_3S$, Formel I. *B.* Durch Kondensation von 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) mit 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *C.* **1908** II, 839). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 4333) (A.-G. f. A.; ULLMANN, *A.* **366**, 108).

I. OH; NO_2; ·NH·; $\cdot SO_3H$; NO_2 II. NO_2; NH; O; $\cdot SO_3H$

2'.6'-Dinitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4') $C_{12}H_9O_{10}N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dikaliumsalz wird erhalten, wenn man 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat kocht und hierauf

SO_3H; NO_2; ·NH·; $\cdot SO_3H$; NO_2

mit Kaliumchlorid aussalzt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186989; *C.* **1907** II, 1670). — Gibt mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Schwefelsäuremonohydrat 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2.6-dinitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773). — Dikaliumsalz. Gelbe Nädelchen. In Wasser leicht löslich.

Derivat der 4-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1).

4-Acetamino-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-acetamino-phenyl]-ester, N-Acetyl-anilin-thiosulfonsäure-(4)-[4-acetamino-phenyl]-ester $C_{16}H_{16}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Möglicherweise besitzen die Bd. XIII, S. 545 aufgeführten 4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfoxyde vom Schmelzpunkt 190° und vom Schmelzpunkt 233° diese Konstitution.

Aminobenzolsulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von 2-, 3- oder 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abzuleiten sind.

x-Methylbenzylamino-benzolsulfonsäure, Methylbenzylanilin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben anderen Produkten, wenn man Thionylchlorid auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in Äther einwirken läßt, das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure löst und zu der Lösung überschüssige Natronlauge hinzufügt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 558). — $NaC_{14}H_{14}O_3NS + 3H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 238°.

x-Äthylbenzylamino-benzolsulfonsäure, Äthylbenzylanilin-sulfonsäure-(x) $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben anderen Produkten, wenn man Thionylchlorid auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) in Äther einwirken läßt, das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure löst und zu der Lösung überschüssige Natronlauge hinzufügt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **23**, 558). — $NaC_{15}H_{16}O_3NS + 3H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 222°.

4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{12}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Eine Verbindung $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, der möglicherweise diese Konstitution zuzuschreiben ist, vgl. bei N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1932).

Phosphorsäure-tetrakis-[x-sulfo-anilid] $C_{24}H_{25}O_{13}N_4S_4P = HO \cdot P(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (Bd. XII, S. 592) mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (GILPIN, *Am.* **19**, 361). — Wasserhaltige Oktaeder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; leicht verwitternd. — $Ba_3(C_{24}H_{22}O_{13}N_4S_4P)_2$. Sehr leicht löslich. — $Pb_3(C_{24}H_{22}O_{13}N_4S_4P)_2$. Sehr leicht löslich.

3.4-Dichlor-2-amino- oder 4.5-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5.6-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_6H_5O_3NCl_2S$, Formel I oder II. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Dichlornitrobenzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 74) mit verd. Essigsäure und Eisenpulver in der Hitze (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 175022; *C.* **1906** II, 1536). — In 12,8 Tln. Wasser bei 16° löslich. — Natriumsalz. Tafeln. Auch in kaltem Wasser leicht löslich. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Zinksalz. Leicht löslich in Wasser.

I. Benzolring mit SO_3H, NH_2, Cl, Cl; II. Benzolring mit SO_3H, Cl, NH_2, Cl

2.5-Dibrom-x-amino-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3NBr_2S = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-x-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* **187**, 362). — Nadeln oder Säulen mit 1/2 Mol. Wasser. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen. 100 g wäßr. Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. — $KC_6H_4O_3NBr_2S$. Tafeln. — $Ba(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_6H_4O_3NBr_2S)_2 + 8H_2O$ (?).

x-Nitro-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-x-nitro-anilin-sulfonsäure-(x) $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von — nicht näher beschriebener — Dimethylanilinsulfonsäure mit Natriumnitritlösung (MICHLER, WALDER, *B.* **14**, 2176). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 610. — $Ca(C_8H_9O_5N_2S)_2$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9O_5N_2S)_2$. Citronengelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

Diaminoderivate der Benzolsulfonsäure.

2.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt 1 Tl. salzsaures m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) zu 5 Tln. rauch. Schwefelsäure, die noch Krystalle von SO_3 enthält, und erhitzt die Mischung nach Entfernung des Chlorwasserstoffs im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 170° (POST, HARDTUNG, *A.* **205**, 107).

Benzolring mit SO_3H, NH_2, NH_2

Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver und Essigsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D.R.P. 65240; *Frdl.* **3**, 42). Aus 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 685) mit Zinn und Salzsäure (P., HA., *A.* **205**, 104). Aus 2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 708) durch Reduktion (NIETZKI, HELBACH, *B.* **29**, 2449). — Krystallisiert aus Wasser in einer monoklinen und in einer triklinen Form (LEVIN, *J.* **1882**, 1010; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 337). Bräunt sich allmählich an der Luft (N., HE.). — Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (E. E., H. E., D. R. P. 65240). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: E. E., H. E., D. R. P. 71160; *Frdl.* **3**, 744. — $Ca(C_6H_7O_3N_2S)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Derbe Prismen (aus wäßr. Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser (P., HA.). — $Ba(C_6H_7O_3N_2S)_2 + 6 H_2O$. Prismen (aus der mit Alkohol versetzten wäßr. Lösung). In Wasser sehr leicht löslich, weniger in wäßr. Alkohol (P., HA.).

2-Amino-4-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Amino-phenylglycin-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen des Natriumsalzes der Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) und von Chloressigsäure in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 113941; *C.* **1900** II, 832). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die neutralen Salze sind in Wasser leicht löslich. — Mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid entsteht ein mit roter Farbe löslicher Farbstoff.

SO_3H; $\cdot NH_2$; $NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

5-Nitro-2.4-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Nitro-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_6H_7O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch wäßr. Ammoniak bei 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 120345; *C.* **1901** I, 1127). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in verd. Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 120345). Durch Kombination mit den Diazoverbindungen aus Dehydrothio-p-toluidin-sulfonsäure (Syst. No. 4390), Primulin (vgl. Bd. XII, S. 884) usw. entstehen wasserlösliche substantive Baumwollfarbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 113891; *C.* **1900** II, 752). Verwendung zur Darstellung gelber, zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 161277; *C.* **1905** II, 187. — Kaliumsalz. Rötlichgelbe Nadeln (B. A. S. F., D. R. P. 120345). — Bleisalz. Chromgelbe Nadeln (B. A. S. F., D. R. P. 120345).

SO_3H; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; NH_2

5-Nitro-2-amino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Nitro-3-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 710) und Ammoniak bei 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358; *C.* **1909** I, 883). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus Wasser).

NH_2; $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2\cdot SO_3H$; NO_2

5-Nitro-2.4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N'-Diphenyl-6-nitro-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{15}O_5N_3S = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74), gelöst in Wasser, und Anilin in Gegenwart von Kreide bei 120—150° (B. A. S. F., D. R. P. 205358; *C.* **1909** I, 883). — Natriumsalz. Krystallinisch.

5-Nitro-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), N³-Phenyl-N¹-[4-sulfo-phenyl]-6-nitro-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{15}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht die Natriumsalze von 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) und von Sulfanilsäure in Gegenwart von Soda in wäßr. Lösung am Rückflußkühler; die hierbei erhaltenen gelben Krystalle erhitzt man in konzentrierter wäßriger Lösung mit Anilin unter Zusatz eines säurebindenden Mittels (Soda, Kreide usw.) im Autoklaven bei 140—150° (B. A. S. F., D. R. P. 212472; *C.* **1909** II, 772). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle (aus wenig heißem Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nädelchen (aus heißem Wasser). Schwerer löslich als das Natriumsalz.

SO_3H; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $O_2N\cdot$; $NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-amino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), N¹-[4-Sulfo-phenyl]-N³-[4-amino-phenyl]-6-nitro-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{16}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht die Natriumsalze der 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und der Sulfanilsäure in Gegenwart von Soda in wäßr. Lösung am Rückflußkühler; die hierbei erhaltenen gelben Krystalle kocht man in konzentrierter wäßriger Lösung mit p-Phenylendiamin unter Zusatz von Soda am Rückflußkühler (B. A. S. F., D. R. P. 212472; *C.* **1909** II, 772). — Kaliumsalz. Rotbraune Krystalle.

SO_3H; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; $NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), N[1]-[4-Sulfo-phenyl]-N[3]-[4-acetamino-phenyl]-6-nitro-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_{20}H_{18}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-amino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) mit Essigsäureanhydrid (B. A. S. F., D. R. P. 212472; *C.* **1909** II, 772). — Kaliumsalz. Rote Nadeln (aus Wasser).

SO_3H; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$; $NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

2.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt zu einer Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in sehr verd. Essigsäure eine Kaliumdichromatlösung fließen und gibt dann sofort eine Lösung von Natriumsulfit hinzu (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64908; *Frdl.* **3**, 40) oder man schüttelt p-Phenylendiamin mit Bleidioxydpaste, filtriert und gießt das Chinondiimid haltende Filtrat in eine mit Eisessig angesäuerte Natriumsulfitlösung (E. ER., *B.* **37**, 2912). Beim Versetzen von mit wenig Wasser zu einem Brei verriebenem Chinondichlordiimid (Bd. VII, S. 621) mit Natriumdisulfitlösung (E. ER., H. ER., D. R. P. 64908). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 55) mit wäßr. Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupferchlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202564; *C.* **1908** II, 1306). Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 683) (A.-G. f. A., D. R. P. 202565; *C.* **1908** II, 1307) oder von 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 691) (A.-G. f. A., D. R. P. 204972; *C.* **1909** I, 475) mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupfersalzen. Bei der Reduktion von 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 695) mit Zinnchlorür und Salzsäure (EGER, *B.* **22**, 848). Bei der Spaltung von 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) (Syst. No. 2187) mit Zinnchlorür und Salzsäure (EG.). — Blätter (aus heißem Wasser) mit 2 H_2O (E. ER., *B.* **37**, 2912; E. ER., H. ER., D. R. P. 64908); wasserfreie Nadeln (aus mit wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser) (EG.). Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol (EG.). — Läßt sich mit Phenolen in alkal. Lösung durch Alkalihypochlorit oder andere Oxydationsmittel bei niedriger Temperatur zu Indophenolsulfonsäuren oxydieren, welche zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden können (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 171028; *C.* **1906** II, 477). Gibt in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid N[4]-Benzoyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210471; *C.* **1909** II, 242). Reagiert mit Phosgen unter Bildung von 4.4′-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3′) (BAYER & Co., D. R. P. 140613; *C.* **1903** I, 1009). Kondensiert sich mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) zu 4-Nitro-4′-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3′) (S. 716) (CASSELLA & Co., D. R. P. 116351; *C.* **1901** I, 73). Verwendung zum Färben von Haaren: A.-G. f. A., D. R. P. 179881; *C.* **1907** I, 913. — $NaC_6H_7O_3N_2S + 4H_2O$. Kompakte Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Leicht löslich (E. ER., H. ER., D. R. P. 64908).

SO_3H; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$

Indophenol $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, Formel I oder II. *B.* Durch Oxydation von Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) und m-Kresol mit Alkalihypochlorit in alkal. Lösung bei Temperaturen

I. $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$ II. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:C_6H_3(SO_3H):NH$

bis $+5^0$ (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 171028; *C.* **1906** II, 477). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe, in Natronlauge mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe.

5-Amino-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N[1].N[1]-Dimethyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_8H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 686) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 124907; *C.* **1901** II, 1103). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid erfolgt Rotfärbung. — Durch gemeinsame Oxydation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat entsteht ein blauer Farbstoff.

SO_3H; $\cdot N(CH_3)_2$; $H_2N\cdot$

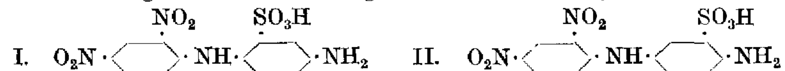
5-Amino-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitroso-diphenylamin (Chinon-anil-oxim, Bd. XII, S. 207) durch Kochen mit Natriumsulfit und Natronlauge, Ansäuern der Lösung und Kochen (FRÄNKEL, SPIRO, D. R. P. 77536; *Frdl.* **4**, 87). Aus 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 686) durch Behandlung des Bariumsalzes mit Ferrosulfat und Barytwasser (P. FISCHER, *B.* **24**, 3800), durch Reduktion mit Eisenpulver und Salzsäure

$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$

oder durch Behandlung des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Zinkstaub (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3748; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 198137; *C.* **1908** I, 1864). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser (U., D.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür (U., D.) oder beim Erwärmen mit $60^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (U., D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429) in 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) über. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; *Frdl.* **5**, 514. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + H_2O$. Blättchen (P. FI.).

Anilid $C_{18}H_{17}O_2N_3S = (C_6H_5 \cdot HN)(H_2N)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-anilid (S. 686) mit alkoh. Ammoniumsulfid im geschlossenen Rohr bei 120—130° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3800). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwärzt sich gegen 200° und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

5 oder 2-Amino-2 oder 5-[2.4-dinitro-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 2'.4'-Dinitro-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{12}H_{10}O_7N_4S$, Formel I oder II. *B.* Aus Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Acetaten in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P.



109353; *C.* **1900** II, 297). — Fällt aus der Lösung des Natriumsalzes auf Säurezusatz als citronengelbes Pulver aus. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 140—180° einen blauschwarzen Baumwollfarbstoff. — Natriumsalz. Karmoisinrote Blättchen (aus Wasser).

5-Amino-2-o-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 686) durch Behandlung des Natriumsalzes mit Zinkstaub in wäßr. Lösung (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3750; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; *C.* **1899** I, 954; BAYER & Co., D. R. P. 198137; *C.* **1908** I, 1864). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; färbt sich an der Luft grau (U., D.). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür (U., D.) oder mit Schwefelsäure (D: 1,5) (U., D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429) in 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 80) über. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.; A.-G. f. A.

5-Amino-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') bei Reduktion des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Zinkstaub (ULLMANN, DAHMEN, *B.* **41**, 3752; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; *C.* **1899** I, 954). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser; färbt sich beim Aufbewahren bläulich (U., D.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür in 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 82) über (U., D.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A. — $NaC_{13}H_{13}O_3N_2S$. Blättchen (U., D.).

5-Amino-2-o-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 2'-Methoxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 4'-Nitro-2-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 686) mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1083). — Fast farblose Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft schwach blau. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Methoxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 381).

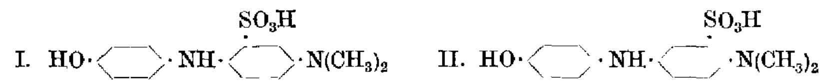
5-Amino-2-[4-oxy-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Oxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-4'-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 687) durch Behandlung des Calciumsalzes in wäßr. Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1078) oder durch Reduktion mit Eisen (Höchster Farbw., D. R. P. 109352, 111891; *C.* **1900** II, 296, 650). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig und Alkohol; die Lösung in verd. Natronlauge färbt sich an der Luft blau; die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst rotbraun, dann violett (U., J.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 150° (Höchster

Farbw., D. R. P. 112180; *C.* **1900** II, 701) oder beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinnchlorür am Rückflußkühler (U., J.; vgl. U., D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429) 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 500). Gibt beim Erhitzen mit Natron auf 190° 2.4'-Dioxy-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 554) (*H. F., D. R. P.* 111891). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffs (H. F., D. R. P. 109352).

5-Amino-2-p-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Methoxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 687) durch Behandlung des Calciumsalzes in siedender wäßriger Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* **42**, 1081). — Fast farblose Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung Blaufärbung. — Beim Erwärmen mit $20^0/_0$iger Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinnchlorür entsteht 4-Methoxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503).

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$

5 oder 2-Dimethylamino-2 oder 5-[4-oxy-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Oxy-4-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{14}H_{16}O_4N_2S$, Formel I oder II. *B.* Aus Phenolblau (Bd. XIII, S. 88) durch Behandlung mit neutralen Sulfiten (GEIGY & Co.,



D. R. P. 129024; *C.* **1902** I, 549). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 129325, 135410; *C.* **1902** I, 690; II, 1233.

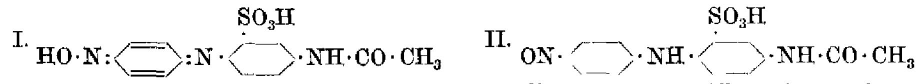
5-Amino-2-[4-oxy-3-methyl-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Oxy-4'-amino-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 687) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 113516; *Frdl.* **6**, 650; *C.* **1900** II, 796). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 113516). — Gibt beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Schwefelfarbstoff (H. F., D. R. P. 113516). Liefert beim Kochen mit $60^0/_0$iger Schwefelsäure 4-Oxy-4'-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 577) (H. F., D. R. P. 117891; *C.* **1901** I, 549).

$HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$

2-Anilino-5-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht das Natriumsalz der 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. **713**) mit Eisessig (CASSELLA & Co., D. R. P. 176046; *C.* **1906** II, 1788; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 186598; *C.* **1907** II, 1716). — Verwendung zur Darstellung von Safraninsulfonsäure: A.-G. f. A.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

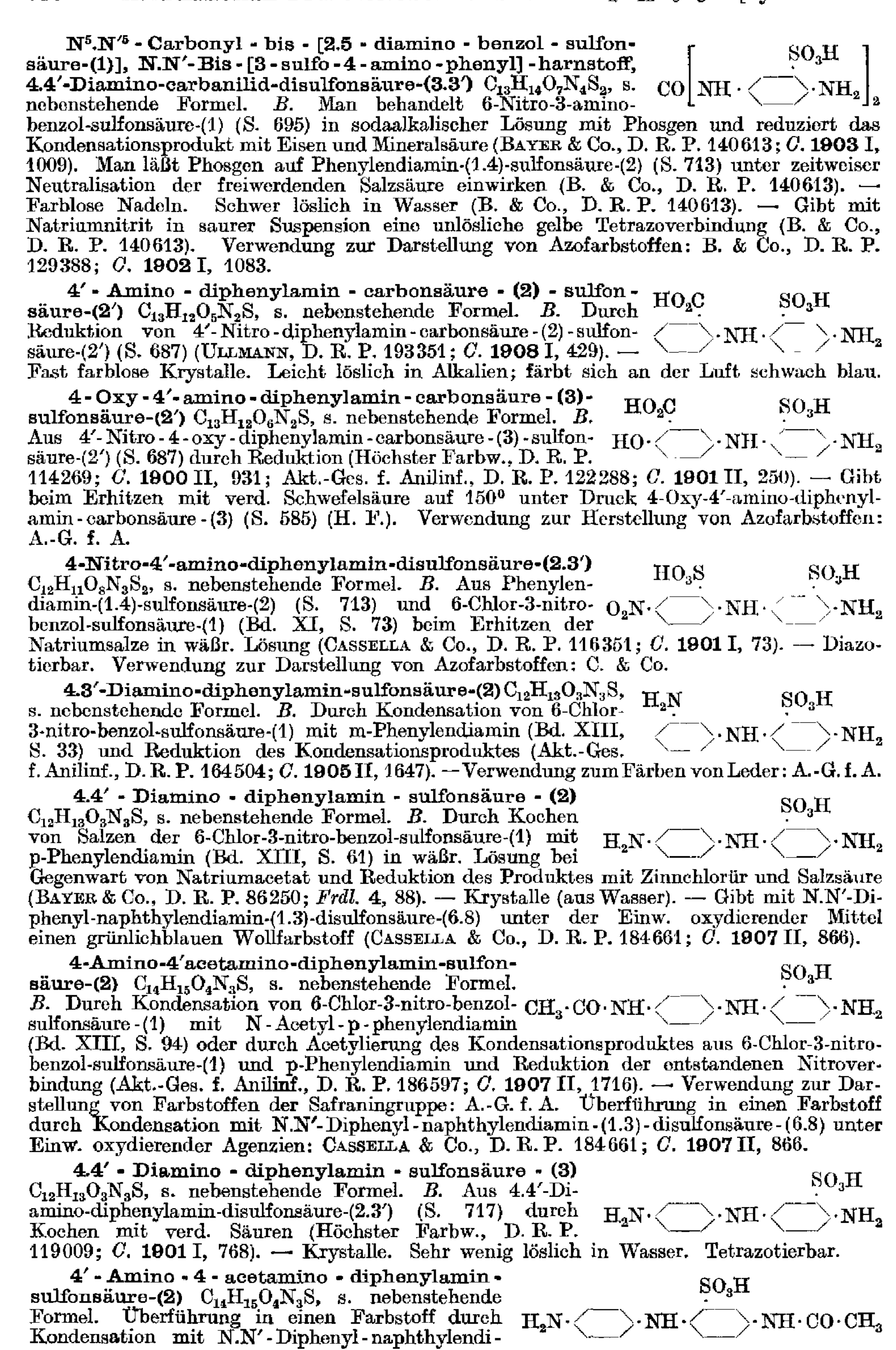
Chinon-[2-sulfo-4-acetamino-anil]-oxim bezw. **4'-Nitroso-4-acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)** $C_{14}H_{13}O_5N_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Man behandelt 4-Acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) in alkoh. Salzsäure mit Natriumnitrit bei 0° (CASSELLA & Co., D. R. P. 176046; *C.* **1906** II, 1788). — Braunes krystallinisches Pulver. Löslich in Alkohol;



schwer löslich in Wasser oder verd. Säuren mit gelber Farbe; die Alkalisalze werden aus konz. Lösung als in Wasser und Alkohol leicht lösliche braune Krystalle erhalten (C. & Co., D. R. P. 176046). — Gibt mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) und ähnlichen Verbindungen blaue Wollfarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 185986; *C.* **1907** II, 865).

2-Amino-5-benzamino-benzol-sulfonsäure-(1), N⁴-Benzoyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) in sodaalkalischer Lösung und Benzoylchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210471; *C.* **1909** II, 242). — Schwer löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 210471). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 210471, 215859; *C.* **1909** II, 242, 1951.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$



$N^5.N'^5$ - Carbonyl - bis - [2.5 - diamino - benzol - sulfonsäure-(1)], N.N'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3') $C_{13}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 695) in sodaalkalischer Lösung mit Phosgen und reduziert das Kondensationsprodukt mit Eisen und Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 140613; *C.* **1903** I, 1009). Man läßt Phosgen auf Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) unter zeitweiser Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure einwirken (B. & Co., D. R. P. 140613). — Farblose Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 140613). — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Suspension eine unlösliche gelbe Tetrazoverbindung (B. & Co., D. R. P. 140613). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 129388; *C.* **1902** I, 1083.

4' - Amino - diphenylamin - carbonsäure - (2) - sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2') (S. 687) (ULLMANN, D. R. P. 193351; *C.* **1908** I, 429). — Fast farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkalien; färbt sich an der Luft schwach blau.

4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (S. 687) durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 114269; *C.* **1900** II, 931; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 122288; *C.* **1901** II, 250). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° unter Druck 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 585) (H. F.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.

4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3') $C_{12}H_{11}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) beim Erhitzen der Natriumsalze in wäßr. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 116351; *C.* **1901** I, 73). — Diazotierbar. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co.

4.3'-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) und Reduktion des Kondensationsproduktes (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164504; *C.* **1905** II, 1647). — Verwendung zum Färben von Leder: A.-G. f. A.

4.4' - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (2) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Salzen der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Reduktion des Produktes mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 86250; *Frdl.* 4, 88). — Krystalle (aus Wasser). — Gibt mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter der Einw. oxydierender Mittel einen grünlichblauen Wollfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; *C.* **1907** II, 866).

4-Amino-4'acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{15}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) oder durch Acetylierung des Kondensationsproduktes aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und p-Phenylendiamin und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 186597; *C.* **1907** II, 1716). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Safraningruppe: A.-G. f. A. Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter Einw. oxydierender Agenzien: CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; *C.* **1907** II, 866.

4.4' - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (3) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3') (S. 717) durch Kochen mit verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 119009; *C.* **1901** I, 768). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Tetrazotierbar.

4' - Amino - 4 - acetamino - diphenylamin - sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{15}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit N.N'-Diphenyl-naphthylendi-

amin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter der Einw. oxydierender Agenzien: CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; *C.* **1907** II, 866.

N-[2-Sulfo-4-amino-phenyl]-benzidin $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Benzidin (Bd. XIII, S. 214) auf 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) einwirken und reduziert das erhaltene Produkt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 97105; *Frdl.* **4**, 982). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.

$H_2N\cdot C_6H_4 - C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$

4.4′-Diamino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3′) $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-4′-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3′) (S. 716) durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 119009; *C.* **1901** I, 768). — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren 4.4′-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (S. 716).

$H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$

3.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 7) mit $7^1/_2$ Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (POST, HARDTUNG, *A.* **205**, 100). Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 708) mit Zinn und Salzsäure (P., H.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, LERCH, *B.* **21**, 3221). Aus 2.2′-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (Syst. No. 2152) durch Zinn und Salzsäure (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 8, 23). — Nädelchen. Färbt sich an der Luft blau oder grün (Z., K.). Schmilzt nicht unzersetzt; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (P., H.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (N., L.). — Erhitzt man das Hydrochlorid der Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit salzsaurem 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° so erhält man die Fluorindin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4174) (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4034). — Natriumsalz. Krystallisiert mit 1 H_2O (N., L.). — $Ca(C_6H_7O_3N_2S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (P., H.). — $Ba(C_6H_7O_3N_2S)_2 + 5^1/_2H_2O$. Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P., H.). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser dissoziert (N., L.).

3-Amino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 709) durch Behandlung des Bariumsalzes mit Ferrosulfat und Barytwasser (P. FISCHER, *B.* **24**, 3794). — Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung (P. F.). Verwendung zur Darstellung von Rosindulin-Farbstoffen durch Kondensation mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) oder mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223): Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79953, 85757; *Frdl.* **4**, 439, 442. Auch durch gemeinsame Oxydation mit α-Naphthylamin (oder Derivaten desselben) entstehen Rosinduline (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86943; *Frdl.* **4**, 443). — $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (P. F.).

Anilid $C_{18}H_{17}O_2N_3S = (C_6H_5\cdot HN)(H_2N)C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)-anilid (S. 709) mit alkoh. Ammoniumsulfid im Druckrohr bei 120—130° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 181—182° (Zers.).

3.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 216. — *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Essigsäure oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SACHSE, *A.* **188**, 148). — Krystallisiert mit $1^1/_2H_2O$ aus heißer wäßriger Lösung bei sehr langsamem Erkalten in Tafeln, bei schnellerer Abscheidung in Säulen (S.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (S.). 100 g wäßr. Lösung halten bei 10° 0,990 g wasserfreie Säure; leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Alkohol und Äther (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5×10^{-5} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 407). Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer, gibt aber mit Basen schlecht charakterisierte Verbindungen (S.). Vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren (S.). — Geht bei Behandlung

mit nitrosen Gasen in siedender Bromwasserstoffsäure in 3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 60) über (S.). — $C_6H_8O_3N_2S + HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S.). — $C_6H_8O_3N_2S + HBr$. Säulen oder Nadeln (S.). — $C_6H_8O_3N_2S + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Vierseitige Prismen (S.). — $2C_6H_8O_3N_2S + H_2SO_4 + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — $C_6H_8O_3N_2S + HCl + SnCl_2$. Nadeln (S.).

2-Chlor-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_7O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156828; *C.* **1905 I**, 480). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Alkalien und in Natriumacetatlösung. — Liefert eine gelbe Tetrazoverbindung, die zur Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe dienen kann.

[Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot Cl$, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$]

4-Chlor-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_7O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 150373; *C.* **1904 I**, 1044). — Nadeln (aus heißem Wasser) anscheinend mit 1 H_2O. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 150373). — Bei der Kuppelung der Tetrazoverbindung mit β-Naphthol und anderen Farbstoffkomponenten in Gegenwart von Alkali wird zugleich das Chlor durch Hydroxyl ersetzt (B. A. S. F., D. R. P. 150373). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kuppelung mit Diazoverbindungen: B. A. S. F., D. R. P. 165502; *C.* **1906 I**, 109.

[Formel: Benzolring mit SO_3H, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, Cl]

4-Brom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Brom-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_7O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) durch Behandlung mit Zinnchlorür, neben etwas 2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1) und etwas 2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bässmann, *A.* **191**, 244). — Nadeln (aus Wasser), die bei raschem Ausscheiden wasserfrei sind, bei langsamer Krystallisation 1 H_2O enthalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 g wäßr. Lösung von 20° halten 0,4611 g wasserfreie Säure. Unlöslich in starkem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — Auf Zusatz von Bromwasser entsteht 2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), neben anderen Produkten; ein großer Überschuß von Brom bewirkt Bildung von Bromanil (Bd. VII, S. 642). Geht beim Erhitzen mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure in Gegenwart von absol. Alkohol unter Druck in 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 57) über. — $Ba(C_6H_6O_3N_2BrS)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: Benzolring mit SO_3H, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, Br]

2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4-Dibrom-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_6O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln mit 1 H_2O. Äußerst schwer löslich; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (B., *A.* **191**, 244).

[Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot Br$, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, Br]

2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.6-Tribrom-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_5O_3N_2Br_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 4-Brom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1). — $Ba(C_6H_4O_3N_2Br_3S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Braune Warzen (B., *A.* **191**, 244).

[Formel: Benzolring mit SO_3H, $Br\cdot$, $\cdot Br$, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, Br]

x-Amino-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-phenylendiamin-sulfonsäure $C_8H_{12}O_3N_2S = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von x-Nitro-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 711) mit Zinn und Salzsäure (Michler, Walder, *B.* **14**, 2176). — Große Rhomboeder. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca(C_8H_{11}O_3N_2S)_2$ (bei 130°). Blättchen. — $Ba(C_8H_{11}O_3N_2S)_2$ (bei 130°). Silberweiße Schüppchen.

4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. Verbindungen, die möglicherweise eine derartige Konstitution besitzen, s. Bd. XIII, S. 78, sowie bei N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1932).

x-Amino-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von x-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4'?) (S. 710) mit Ferrosulfat und Barytwasser (Gnehm, Werdenberg, *Z. Ang.* **12**, 1054). — $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2$.

Triaminoderivate der Benzolsulfonsäure.

3.5-Diamino-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und reduziert die entstandene 4.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 688) mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* **1905** II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind.

SO_3H; $\langle\rangle \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot NH_2$; NH_2

2.5-Diamino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 712) durch Reduktion mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358, 212472; *C.* **1909** I, 883; II, 772). — Farblose Blättchen. Schwer löslich in Wasser; löslich in starken Säuren und in Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich an der Luft violett, die sauren Lösungen werden durch Oxydationsmittel blau (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Läßt sich mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) (S. 701) zu einem Safraninfarbstoff kondensieren (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Auch bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine (B. A. S. F., D. R. P. 212472).

NH_2; $\langle\rangle \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot SO_3H$; NH_2

5-Amino-2.4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2.4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 205358, 212472; *C.* **1909** I, 883; II, 772). — Weißes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien (B. A. S. F., D. R. P. 205358). — Gibt mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-sulfo-anil]-(4) (S. 701) und analogen Verbindungen Safraninfarbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Auch bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine (B. A. S. F., D. R. P. 212472).

SO_3H; $H_2N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot C_6H_5$; $NH \cdot C_6H_5$

5-Amino-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{18}H_{17}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 212472; *C.* **1909** II, 772). — Bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine. — Kaliumsalz. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

SO_3H; $H_2N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot C_6H_5$; $NH \cdot \langle\rangle \cdot SO_3H$

5-Amino-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{20}H_{20}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 713) mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 212472; *C.* **1909** II, 772). — Farblose Nadeln (aus Wasser). — Bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine.

SO_3H; $H_2N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; $NH \cdot \langle\rangle \cdot SO_3H$

3.5-Diamino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und reduziert die entstandene 2.6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 710) mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* **1905** II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

NH_2; $\langle\rangle \cdot NH \cdot \langle\rangle \cdot SO_3H$; NH_2

2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. ***Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2)*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 83).

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (von JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1216 und JA., *B.* **21**, 1804, 2188 p-Toluidin-o-sulfonsäure, von CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 83 p-Toluidin-m-sulfonsäure, von ZINCKE, *A.* **339**, 202 p-Toluidin-6-sulfonsäure genannt) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht als Hauptprodukt, wenn man schwefelsaures p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) mit rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt unterhalb 0^0 behandelt (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 82), oder wenn man auf p-Toluidin die 2,5-fache Menge einer 14% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure bei 180^0 einwirken läßt (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1216). Erhitzt man p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale einige Zeit auf ca. 180^0, so erhält man 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 782) in vorherrschender Menge, neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 723); erhitzt man nur solange, bis der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird, so erhält man 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) nur in geringer Menge, während 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) reichlich gebildet wird (V. PECHMANN, *A.* **173**, 195; vgl. MALYSCHEW, *Z.* **1869**, 214; BUFF, *B.* **3**, 796). Zur Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) von der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) können die Kaliumsalze dienen [das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ist in kalter Kalilauge äußerst leicht löslich, das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) unlöslich] (SCHNEIDER, *Am.* **8**, 274) oder die Bleisalze [das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ist in Wasser sehr leicht löslich, das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) ziemlich schwer löslich] (V. P.). Die Trennung der beiden Säuren kann auch durch Alkohol erfolgen, in dem 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) fast unlöslich, 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) leicht löslich ist (BUFF; V. P.). Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5): V. P., *A.* **173**, 197. Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) mit konz. Schwefelsäure auf ca. $150-160^0$ entstehen 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 22). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 11; JENSSEN, *A.* **172**, 233). Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge neben 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) (NEALE, *A.* **203**, 80, 82). Man mischt 5 Tle. Kaliumsalz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit 6 Tln. Zinn und 30 Tln. konz. Salzsäure, filtriert nach beendeter Reduktion das ausgeschiedene Salz ab, zerlegt es durch Soda und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (BRACKETT, HAYES, *Am.* **9**, 400). Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf $180-200^0$, neben 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (V. P.).

CH_3 / SO_3H / NH_2

Krystalle mit 1 H_2O (MALYSCHEW). Monoklin prismatisch (V. ZEPHAROVICH, *B.* **21**, 1803, 2188; *Z. Kr.* **15**, 220; WEIBULL, *Z. Kr.* **15**, 254; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **4**, 414). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure nicht (JENSSEN). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (JENSSEN). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 20^0 0,45 g wasserhaltige Säure (JENSSEN; JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1216). Unlöslich in Alkohol (JENSSEN). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25^0: $4,08 \times 10^{-5}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 616). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung erst beim Erwärmen bordeauxrot (JA., REIMANN, *B.* **21**, 1217; JA., *B.* **21**, 1804). Die kalte wäßr. Lösung wird durch wenig Bleidioxyd gelbrot gefärbt (JA., *B.* **21**, 1804). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung (MA.). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumpermanganatlösung entsteht 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) (KORNATZKI, *A.* **221**, 182). Gibt mit Brom 3- oder 5- oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 722) (WECKWARTH, *A.* **172**, 196; JENSSEN). Beim Kochen der wäßr. Lösung mit überschüssigem Brom entsteht 2.3.5-Tribrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 994) (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 83). Durch Einw. nitroser Gase auf 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in alkoh. Suspension erhält man 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (ASCHER, *A.* **161**, 8; JENSSEN). Beim Eintragen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in stark gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht 6(?)-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) (WECKWARTH, *A.* **172**, 202; PAGEL, *A.* **176**, 304; ZINCKE, *A.* **339**, 233). Einw. von rauchender Schwefelsäure bei $180-200^0$: V. PECHMANN, *A.* **173**, 196. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr auf $150-160^0$ entsteht 4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 721) (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **48**, 57). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) gibt mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3378) (EDINGER, BUEHLER, *B.* **42**, 4315). Läßt sich durch Kondensation mit Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) bezw. mit Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul je nach den Bedingungen in 4-[3-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon (Alizarindirektviolett, *Schultz*, *Tab.* No. 852) (S. 721) und in 1.4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarindirektgrün, *Schultz*, *Tab.* No. 865)

(S. 722) überführen (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *C*. **1907** II, 765). Ähnlich läßt sich mit 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul Kondensation zu 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (S. 722) bezw. zu 1.4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (S. 722) bewerkstelligen (Hö. Fa., D. R. P. 172464; *C*. **1906** II, 645). Aus 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther (S. 290) erhält man durch Kondensation mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) einen blauen Farbstoff (Hö. Fa., D. R. P. 191731; *C*. **1908** I, 570).

$KC_7H_8O_3NS$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser (MA.). Äußerst löslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am*. **8**, 274). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA.). — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA.).

Amid $C_7H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B*. Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 92) mit Schwefelammonium in der Wärme (LIMPRICHT, HEFFTER, *A*. **221**, 208). — Nadeln oder Blättchen. F: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2153). Läßt sich durch Behandeln in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol unter Druck in o-Toluolsulfamid (Bd. XI, S. 86) überführen. Behandelt man das mit starker Salzsäure übergossene 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid mit salpetriger Säure bis Gasentwicklung eintritt und dampft dann ein, so erhält man 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 88). — $C_7H_{10}O_2N_2S + HCl$. Nadeln.

4-Äthylamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B*. Aus Äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) und rauchender Schwefelsäure (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **48**, 62). — Gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). In Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol sehr schwer löslich. — $KC_9H_{12}O_3NS + H_2O$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_{11}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B*. Bei 20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Diäthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180—200° (R. SCH., *J. pr.* [2] **48**, 54). Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150—160° (R. SCH., *J. pr.* [2] **48**, 57). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Nicht schmelzbar. 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 1,5 Tle. Säure. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_{11}H_{16}O_3NS + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_{16}O_3NS)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_{11}H_{16}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Tafeln.

4-Isopropylamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{15}O_3NS = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B*. Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Isopropylbromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° (R. SCH., *J. pr.* [2] **48**, 67). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2'.4'-Dinitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B*. Das Natriumsalz entsteht aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und geschmolzenem Natriumacetat bei 150—160° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B*. **36**, 34). — $NaC_{13}H_{10}O_7N_3S$. Rote Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH_3$]

Amid $C_{13}H_{12}O_6N_4S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B*. Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (R., C., *B*. **36**, 34). — Gelbe Prismen. F: 255°. Löslich in heißem Aceton, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Ligroin. In Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich.

4-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2), 4-[3-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B*. Man kocht 10 kg Chinizarin (Bd. VIII, S. 450), 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 12 kg Zinnchlorür und 15 kg Natriumacetat 5 Stdn. mit 100 l 90%iger Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *C*. **1907** II, 765). Entsteht auch durch Kondensation von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (H. F.). — Natriumsalz. Dunkelblaues Pulver. Löslich in Wasser mit violetter, in verd. Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen mit Borsäure violett; durch Versetzen mit Wasser entfärbt sie sich und färbt sich gleich darauf violett (H. F.). Färbt ungebeizte Wolle in violetten Tönen (H. F.). Anwendung in der Färberei als Alizarindirektviolett: *Schultz, Tab.* No. 852.

4'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3') $C_{14}H_{13}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Erhitzen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung in Gegen-

[Formel: $C_6H_4(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH_3$]

wart von Kupferpulver oder von Kupfersalzen im geschlossenen Rohr auf 120° (H. F., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2), 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 10 kg 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) mit 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 12 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure, 15 kg entwässertem Natriumacetat und 100 l 50%iger Essigsäure auf ca. 100° (H. F., D. R. P. 172464; *C.* **1906** II, 645). — Natriumsalz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Färbt in saurem Bade ungebeizte Wolle blau an.

N.N'-[Anthrachinonylen-(1.4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(2)], 1.4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Zinnchlorür und Natriumacetat in Gegenwart von Borsäure in 90%iger Essigsäure (H. F., D. R. P. 181879; *C.* **1907** II, 765). Entsteht auch durch Kondensation von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (H. F., D. R. P. 181879). Man löst 10 kg 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) in 75 kg Glycerin oder Phenol, gibt eine Mischung von 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit 15 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure und 15 kg entwässertem Natriumacetat hinzu und erhitzt das Gemenge auf 140—150° (H. F., D. R. P. 172464; *C.* **1906** II, 645). — Natriumsalz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau, durch Verdünnen mit Wasser wird sie zunächst violett, schließlich blaugrün unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlages (H. F.). Färbt sowohl ungebeizte als auch gechromte Wolle grün (H. F.). Verwendung in der Färberei als Alizarindirektgrün: *Schultz, Tab.* No. 865.

N.N'-[5.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(2)](?), 5.8-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-1.4-dioxy-anthrachinon (?) $C_{28}H_{22}O_{10}N_2S_2 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H]_2$(?). *B.* Man erhitzt eine mit Wasser angeteigte Mischung von 10 kg 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 553), 10 kg Borsäure, 25 kg Zinnchlorür, 25 kg Natriumacetat und 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) zweimal 24 Stdn. auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *Frdl.* **8**, 319; *C.* **1907** II, 765). — Natriumsalz. Löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe; die Lösung wird durch verd. Säuren und Alkalien kaum verändert; größere Mengen Natronlauge färben sie blauer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, sie wird durch Borsäure gelbgrün. Färbt ungebeizte Wolle in gelbgrünen Tönen.

3 oder 5 oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_3NBrS = H_2N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (WECKWARTH, *A.* **172**, 196; JENSSEN, *A.* **172**, 234). — Nadeln. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,23 g Säure (KORNATZKI, *A.* **221**, 188). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,5 \times 10^{-3}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 620). — Salze: JENSSEN. $KC_7H_7O_3NBrS + H_2O$. — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + 7H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Bleisalz. Blättchen. Leicht löslich.

4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2) $C_7H_9O_2NS_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 92) in konz. Schwefelammonium unter guter Kühlung (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 345). Aus 4-Amino-toluol-sulfinsäure-(2) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., H., *A.* **221**, 348). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (L., H.). — Gibt mit Natriumamalgam 4-Amino-toluol-sulfinsäure-(2) (L., H.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., H.; vgl. L., *A.* **278**, 250, 253, 255. — $AgC_7H_8O_2NS_2$. Käsiger Niederschlag (L., H.). — $Ba(C_7H_8O_2NS_2)_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (L., H.).

5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 412. — *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 160—175°, neben einer Amino-toluol-disulfonsäure (S. 782); beim Umkrystallisieren aus Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung (LORENZ, *A.* **172**, 185). Das Natriumsalz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von chemisch reinem, aus absol. Alkohol frisch umkrystallisiertem Natriumsalz der m-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 869) im trocknen Kohlendioxydstrom auf 170—180° (SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] **1**, 327). — Tafeln oder Blättchen. Verkohlt oberhalb 275°, ohne vorher zu schmelzen (L.). Schwer löslich in Wasser (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,57 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.*

[Formel: CH_3, $\cdot SO_3H$, $H_2N\cdot$]

3, 412; EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 616). — Gibt mit Bromwasser 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 874) (L.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 9 H_2O$. Tafeln oder Prismen (L.). — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Warzen (L.).

4-Nitro-5-anilino-toluol-sulfonsäure-(2), 6-Nitro-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Anilinsalz der 5-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) (erhalten aus ihrem Bariumsalz mit salzsaurem Anilin) mit 5 Tln. Anilin auf 160° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* **26**, 580). — $Ba(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2 + 2 H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser. — Anilinsalz. Braungelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich.

6(?)-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 6(?)-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) mit Schwefelammonium (PAGEL, *A.* **176**, 305). — Nadeln. 1 Tl. Säure löst sich in 293 Tln. Wasser von 22°. — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Sehr leicht lösliche Prismen. — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Krusten.

[Formel: CH_3; (?)H_2N·; ·SO_3H]

4-Brom-3 oder 5 oder 6-amino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_3NBrS = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert 4-Brom-3 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* **174**, 364). — Prismen. 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 31 Tln. kalten Wassers. Leichter löslich in Alkohol. Gibt mit Brom 4.x.x-Tribrom-x-amino-toluol vom Schmelzpunkt 72° (Bd. XII, S. 1013). Durch Diazotierung und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält man 4-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 261). — $NaC_7H_7O_3NBrS + 2 H_2O$. — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + 2 H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) (OEHLER, D. R. P. 51662; *Frdl.* **2**, 369). Durch sukzessives Sulfurieren und Nitrieren von 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) und Reduzieren der entstandenen Dinitrotoluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BÜCKEL, *C.* **1904** I, 1410). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (OE.; B.). — Überführung in eine Aminodiazotoluolsulfonsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *C.* **1904** II, 271. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser; wird beim Krystallisieren aus Wasser und beim Erhitzen dissoziert (B.).

[Formel: CH_3; H_2N·; ·SO_3H; NH_2]

2. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)* $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 94).

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) mit Schwefelammonium (v. PECHMANN, *A.* **173**, 215). In geringer Menge aus o-Tolylhydroxylamin (Syst. No. 1933) mit schwefliger Säure (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 293). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (v. P.). — Liefert bei der Destillation mit Ätzkali o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (v. P.). Die wäßr. Lösung gibt namentlich beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine intensiv rotgelbe Färbung (v. P.). — Bleisalz. Prismen (v. P.).

[Formel: CH_3; ·NH_2; ·SO_3H]

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (von JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1216 und JA., *B.* **21**, 1804 p-Toluidin-m-sulfonsäure genannt) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 210—230° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1947; L. RICHTER, *A.* **230**, 314; WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 738). Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird, so bildet sich im wesentlichen 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3), neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 782) (v. PECHMANN, *A.* **173**, 195; vgl. SELL, *A.* **126**, 155; MALYSCHEW, *Z.* **1869**, 213). Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3)

[Formel: CH_3; ·SO_3H; NH_2]

von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) s. S. 720. 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure auf 180° bis 200°, neben 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (v. P., *A.* **173**, 196). Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) mit konz. Schwefelsäure auf 150—160°, neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 22). Aus p-Tolylhydroxylamin (Syst. No. 1933) durch Einw. von Schwefeldioxyd auf die Lösung in 60%igem Alkohol unter Kühlung (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 292). Aus p-Nitro-toluol durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung, neben p-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 983) (WEIL, D. R. P. 151134; *C.* **1904** I, 1380). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$. Löslich in 214 Tln. Wasser (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 229). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,5 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 615). Die kalte wäßrige Lösung wird durch wenig Bleidioxyd weinrot gefärbt (JANOVSKY, *B.* **21**, 1804). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) gibt bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in geringer Ausbeute 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2153) (KORNATZKI, *A.* **221**, 182). Mit Brom entstehen 5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725), 3.5-Dibrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 993) und ein Tribrom-4-amino-toluol(?) vom Schmelzpunkt 113° (Bd. XII, S. 995) (v. P.; vgl. NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948). Mit nitrosen Gasen liefert 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung oder alkoh. Suspension 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (v. P.). Bei der Einw. von gut gekühlter rauchender Salpetersäure entsteht nach v. P., *A.* **173**, 214 (vgl. VAN DORSSEN, *R.* **29** [1910], 387) 2-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_5N_3S$ (Syst. No. 2202); ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 229 erhielten unter ähnlichen Versuchsbedingungen [mit Salpetersäure (D: 1,48) bei —5°] 3.5-Dinitro-4-nitramino-toluol (Syst. No. 2219). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in p-Toluidin und Schwefelsäure (v. P.). Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 180—200°: v. P., *A.* **173**, 196. Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 4-Oxy-benzoesäure (v. P.) sowie etwas p-Toluidin (BUFF, *B.* **3**, 797; v. P.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr auf 150° erhält man neben anderen Produkten 4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (s. u.) (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **48**, 47). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) gibt beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3378) (O. FISCHER, WILLMACK, *B.* **17**, 441). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 152. — $NH_4C_7H_8O_3NS$. Blättchen (BRE.). — $KC_7H_8O_3NS + {}^1/_2H_2O$ (MALYSCHEW, *Z.* **1869**, 214). Unlöslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am.* **8**, 274). — $AgC_7H_8O_3NS$. Blättchen. Wenig löslich in heißem Wasser (v. P.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (v. P.). — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (v. P.).

4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_{11}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr bei 150°, neben anderen Produkten (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **48**, 47). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 243°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Barythydrat entsteht kein Bariumsalz. — $KC_{11}H_{16}O_3NS + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. F: 297°.

4-Diisopropylamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_{13}H_{21}O_3NS = [(CH_3)_2CH]_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Isopropylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr bei 150° (R. SCH., *J. pr.* [2] **48**, 66). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 222—223°.

4-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 4-[2-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** I, 101; R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1269. — *B.* Durch Sulfurierung von 4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 325). — Liefert bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (FR., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure eine stickstoffhaltige, fluorescierende, in braunschwarzen Blättchen krystallisierende Verbindung (Acridinderivat?) (FR., SCH.). Findet als Wollfarbstoff (Alizarinirisol; *Schultz, Tab.* No. 852) Verwendung (FR., SCH.).

4-[4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 1-p-Toluidino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** I, 101; R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1269. — *B.* Man erhitzt Chinizaringrün (S. 199) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 70—80° (FR., SCH., *C.* **1904** II, 339; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 325). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431), p-Toluidin und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (FR., SCH., *C.* **1904** I, 101; R. M.). — Verwendung als Wollfarbstoff: FR., SCH., *C.* **1904** I, 101.

N.N'-[Anthrachinonylen-(1.4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 1.4-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H]_2$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** I, 101; R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1269. — *B.* Man erhitzt Chinizaringrün (S. 199) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 70—80° (FR., SCH., *C.* **1904** II, 339; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 325). — Findet als grüner Wollfarbstoff (Alizarincyaningrün; *Schultz, Tab.* No. 865) Verwendung.

4-[3-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 2-Brom-1-amino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_5N_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339; vgl. R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1268. — *B.* Man kocht 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit p-Toluidin und sulfuriert das so neben anderen Verbindungen entstehende 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 202) (BAYER & Co., D. R. P. 126392; *Frdl.* **6**, 360; FR., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (FR., SCH.). — Findet als blauer Wollfarbstoff (Alizarinreinblau; *Schultz, Tab.* No. 855) Verwendung.

N.N'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 1.5-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_8N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1268. — *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 206) mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 108274; *C.* **1900** I, 1080). — Liefert, in Eisessig suspendiert, beim Versetzen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Kälte ein Nitroderivat, das sich in Wasser und Alkohol kirschrot löst (B. A. S. F., D. R. P. 121155; *C.* **1901** II, 76). Findet als violetter Wollfarbstoff (Anthrachinonviolett; *Schultz, Tab.* No. 853) Verwendung.

N.N'-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_8N_4Br_2S_2 =$

$HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_6HBr(NH_2)<^{CO}_{CO}>C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *B.* **53** [1920], 1268. — *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 219) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121684; *C.* **1901** II, 77). — Bläulichgraues Pulver. Leicht löslich in Wasser mit grünblauer Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (B. A. S. F.). — Findet als blauer Wollfarbstoff (Anthrachinonblau; *Schultz, Tab.* No. 861) Verwendung.

6-Chlor-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 988) durch Sulfurierung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175378; *C.* **1906** II, 1541). — Fast unlöslich in kaltem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Cl (links), SO_3H (rechts), NH_2 (unten)]

5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (v. PECHMANN, *A.* **173**, 210). — Warzenförmig gruppierte Nadeln mit $^2/_3 H_2O$ (aus Wasser) (v. P.). Das Krystallwasser entweicht erst bei 130° (v. P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. P.). — Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd 3-Brom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 991) (v. P.). Gibt, diazotiert und mit Alkohol unter Druck erhitzt, 5-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 96) (v. P.; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948). — Salze: v. P. $KC_7H_7O_3NBrS$. Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $AgC_7H_7O_3NBrS$. Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_7O_3NBrS)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Br (links), SO_3H (rechts), NH_2 (unten)]

6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit rauchender Schwefelsäure bei 135—150° oder mit Chlorsulfonsäure bei 160° (FOTH, *A.* **230**, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (FO.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,1743 g Säure (FO.). Kaum löslich in Alkohol (FO.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 620. — Gibt eine Diazoverbindung, die mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (Ölbadtemperatur) erhitzt, 4-Jod-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) liefert (FO.), mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) gibt (FO.) und mit Kaliumäthylxanthogenat unter Bildung von Äthylxanthogensäure-[5-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 260) reagiert (FICHTER, FRÖHLICH, JALON, *B.* **40**, 4421). — Salze: Fo. $KC_7H_7O_5N_2S + H_2O$. Orangerote

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), O_2N (links), SO_3H (rechts), NH_2 (unten)]

Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_7O_5N_2S)_2 + H_2O$. Rote Warzen. — $Ba(C_7H_7O_5N_2S)_2 + 4H_2O$. Gelblichrote Prismen. — $Pb(C_7H_7O_5N_2S)_2 + 3^1/_2(?)H_2O$. Rote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (von JANOVSKY, *B.* **21**, 1804 o-Toluidin-m-sulfonsäure, von CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 68 o-Toluidin-p-sulfonsäure, von ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 218 o-Toluidin-sulfonsäure-(5) genannt) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) mit Schwefelammonium (FOTH, *A.* **230**, 306). Aus o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und rauchender Schwefelsäure beim Erhitzen auf 160—180° (GERVER, *A.* **169**, 374; vgl. CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 72). Aus äthylschwefelsaurem o-Toluidin, erhalten durch Umsetzung von äthylschwefelsaurem Calcium mit oxalsaurem o-Toluidin, bei 200° (PAGEL, *A.* **176**, 292; vgl. LIMPRICHT, *B.* **7**, 1350). Beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 801) mit konz. Schwefelsäure auf 150° (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 23). Das Natriumsalz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von chemisch reinem, aus absol. Alkohol frisch umkrystallisiertem Natriumsalz der o-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 831) im trocknen CO_2-Strom auf 170—180° (SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] **1**, 327). — *Darst.* Man erhitzt o-Toluidin mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 220—230° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1941; *Soc.* **37**, 626). — Tafeln oder Säulen mit 1 H_2O (G.). Triklin pinakoidal (v. ZEPHAROVICH, *B.* **21**, 1803; *Z. Kr.* **15**, 219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 417). Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser teilweise, bei 120° vollständig (G.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 2,692 Tle. wasserfreie Säure (HASSE, *A.* **230**, 287). 1 Tl. Säure löst sich in 31—32 Tln. Wasser von 19° (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}53 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 615; vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 412). — Die kalte wäßr. Lösung wird durch wenig Bleidioxyd rosa, dann grün und durch mehr Bleidioxyd schwarzviolett gefärbt (JA., *B.* **21**, 1804). Reduziert nicht Silberlösung (JA.). Entwickelt mit Oxydationsmitteln Toluchinon (Bd. VII, S. 645) (JA.). Bromwasser erzeugt zunächst 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) und dann 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) (N., W.; CL., I., *A.* **265**, 68). 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) bei —10° bis 0° 3.5-Dinitro-2-nitramino-toluol (Syst. No. 2219) (ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 219). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° glatt in o-Toluidin und Schwefelsäure (N., W.). — Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Pigmentechtgelb (*Schultz, Tab.* No. 24). — $NaC_7H_8O_3NS + 4H_2O$. Tafeln (N., W.). — $KC_7H_8O_3NS + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol) (G.). — $KC_7H_8O_3NS + 1H_2O$. Tafeln und Prismen (N., W.). — $AgC_7H_8O_3NS$. Tafeln (G.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 7H_2O$ (N., W.; FOTH; P.). Blätter. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 7,9 Tln. Wasser von 22° (P.). — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2 + {}^3/_4H_2O$ (?). Säulen (aus wäßr. Alkohol) (G.).

[Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot SO_3H$ am Benzolring]

6-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (?) $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 180—210° (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 111). — Nädelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,498 Tle. Säure. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

6-Dimethylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (?) $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180—210° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* **14**, 2168). — Prismen (aus Wasser), die an der Luft matt und undurchsichtig werden. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_9H_{12}O_3NS)_2$ (bei 130°). Warzen. — $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2$ (bei 130°). Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_9H_{12}O_3NS)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

6-[Carboxymethyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(4) $C_9H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und chloressigsaurem Alkali (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1861). — Gibt mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928). — Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

[Formel: CH_3; $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot$; $\cdot SO_3H$ am Benzolring]

2-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{13}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. F: 265—266° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: HO_2C, CH_3; $C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3\cdot SO_3H$]

5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen von 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Bromwasser (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1942). — Prismen. Enthält 1 H_2O (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 68). Schwer löslich in Alkohol (N., W.). Beim Eintragen von Brom in die wäßr. Lösung der 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) entsteht 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) (CL., I.). 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 160° 3-Brom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 837), 5-Brom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 838) und 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (N., W.). — $NaC_7H_7O_3NBrS + 18H_2O$ (WYNNE, *Soc.* **61**, 1037). — $KC_7H_7O_3NBrS$. Schuppen (WY.). — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL., I.).

CH_3; H_2N; Br; SO_3H

4-Jod-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725) und erhitzt das Produkt mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 130° bis 140° (Ölbadtemperatur) (FOTH, *A.* **230**, 308). — Feine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 621.

CH_3; H_2N; SO_3H; I

5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (von GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 105 o-Nitro-o-toluidin-p-sulfonsäure genannt) $C_7H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man acetyliert 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid, löst das Acetylierungsprodukt in konz. Schwefelsäure und nitriert durch Eintragen von Salpetersäure bei ca. + 5°; das Nitrierungsprodukt wird durch Kalilauge entacetyliert (NIETZKI, POLLINI, *B.* **23**, 138). — *Darst.* Man erwärmt Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt 1 Stde. auf dem Wasserbad; nach Verdünnen mit konz. Schwefelsäure nitriert man mit der berechneten Menge Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, unter Eiskühlung (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 105; vgl. N., P.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 843) (N., P.; GN., BL.). — $KC_7H_7O_5N_2S$. Orangegelbe Nadeln. In Wasser leicht löslich (N., P.).

CH_3; H_2N; O_2N; SO_3H

6-Brom-2 oder 4 oder 5 amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NBrS = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Brom-2 oder 4 oder 5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) durch Reduktion in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* **174**, 360; PAGEL, *A.* **176**, 300). — Blätter. 1 Tl. löst sich nach SCH. in 188 Tln. Wasser bei 21°, nach P. in 529 Tln. Wasser bei 20°. 1 Tl. löst sich in 32 Tln. 94%igen Alkohols bei 22° (SCH.). — Gibt beim Versetzen der wäßr. Suspension mit Brom 2.x.x-Tribrom-x-amino-toluol (F: 82°) (Bd. XII, S. 1013) (SCH.). Liefert eine Diazoverbindung, die beim Verkochen 6-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 261) gibt (SCH.). — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + H_2O$. Schwer löslich in Alkohol (SCH.). — $Pb(C_7H_7O_3NBrS)_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich (SCH.).

4-Brom-2 oder 5 oder 6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NBrS = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert 4-Brom-2 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* **174**, 362). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser, in die entsprechende Brom-oxy-toluol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 261) überführen. — $Ba(C_7H_7O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Warzen.

4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) (WIESINGER, *B.* **7**, 464) oder sein Sulfat bei Wasserbadtemperatur (BÜCKEL, *C.* **1904** I, 1410). Beim Erwärmen von 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung; man entfernt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, verdunstet zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus (FOTH, *A.* **230**, 309). — Prismen oder Rhomboeder (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,15 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 621). Überführung in Aminodiazotoluolsulfonsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *C.* **1904** II, 271. Dient zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Toluylenorange (B.; vgl. *Schultz, Tab.* No. 362, 392 u. S. 429). Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. ferner OEHLER, D. R. P. 51662; *Frdl.* **2**, 369. — $NaC_7H_9O_3N_2S + 4H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (W.).

CH_3; H_2N; SO_3H; NH_2

— $KC_7H_9O_3N_2S + H_2O$ (W.; F.). Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — $Mg(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 5 H_2O$. Tafeln. In Wasser leicht löslich (W.). — $Ca(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (W.). — $Sr(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 7H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). — $Ba(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). — $Ba(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). — $Mn(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 3 H_2O$. Hellrote Prismen. Leicht löslich in Wasser (W.). — $C_7H_{10}O_3N_2S + HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (B.). Verliert beim Kochen mit Wasser (F.; B.) sowie beim Erhitzen (B.) alle Salzsäure. — $C_7H_{10}O_3N_2S + HBr + H_2O$ (F.).

[4 oder 2-Sulfo-5-amino-2 oder 4-methyl-phenyl]-oxamidsäure, 5-Amino-2 oder 4-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(4 oder 2) $C_9H_{10}O_6N_2S = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wäßr. Lösung (SCHÖLLKOPF, HARTFORD & HANNA, D. R. P. 121746; *C.* **1901** II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Liefert eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbindung, welche sehr wenig löslich ist und mit R-Salz (Bd. XI, S. 288) eine Kombination gibt, die Wolle scharlachrot färbt. — Calciumsalz. In Wasser sehr wenig löslich.

5.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_{10}O_3N_2S$ (Formel I). *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI,

I. $H_2N\cdot$, $H_2N\cdot$, CH_3, $\cdot SO_3H$ II. $HO\cdot C$, OC, $HO\cdot C$, C, C, N, N, CH_3, $\cdot SO_3H$

POLLINI, *B.* **23**, 139). — Nadeln (aus Wasser). — Gibt mit Krokonsäure (Bd. VIII, S. 489) die Verbindung $C_{12}H_8O_6N_2S$ (Formel II) (Syst. No. 3707).

3. ***Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4)*** $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 97).

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (VON CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 71 o-Toluidin-m-sulfonsäure, von REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 2993; **36**, 34 o-Toluidin-p-sulfonsäure, von WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 744 und von ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 234 o-Toluidin-4-sulfonsäure genannt) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) mit Schwefelammonium (BEK, *Z.* **1869**, 211; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **155**, 21; WECKWARTH, *A.* **172**, 193). Aus 1 Tl. o-Toluidinsulfat und 2 Tln. rauchender Schwefelsäure von $50^0/_0$ Anhydridgehalt (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 71) oder $30^0/_0$ Anhydridgehalt (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 745) unterhalb 0°, neben 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 726); man trennt durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze; das Salz der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) ist wesentlich leichter in Wasser löslich als das Salz der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (CL., I.; WY., BR.). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (BEK; HAYDUCK, *A.* **172**, 204). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (HAY., *A.* **172**, 204). 100 Tle. Wasser von 11° lösen 0,974 Tle. (HAY., *A.* **172**, 204). Fast unlöslich in Alkohol (BEK; HAY., *A.* **172**, 204). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5\times10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 614; vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 411). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (WECKWARTH; HERZFELD, *B.* **17**, 904). Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht 3.5.6-Trichlor-toluchinon (Bd. VII, S. 651) (HAY., *A.* **172**, 209). Brom erzeugt nur 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 730) (HAY., *A.* **172**, 211; CL., I.). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure, so entsteht 2.2'-Dimethyl-diazoaminobenzol-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] **31**, 644). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die Suspension von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in wäßr. Alkohol bildet sich 2-Diazo-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (HAY., *A.* **172**, 213). Beim Eintragen von entwässerter 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in abgekühlte rauchende Salpetersäure entsteht 3- oder 5-Nitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) (HAY., *A.* **172**, 217; vgl. **174**, 352). ZINCKE, KUCHENBECKER (*A.* **339**, 234) erhielten beim Eintragen von 10 g 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei —5° 3.5-Dinitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202). 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Anthranilsäure (S. 310), bei höherer Temperatur auch etwas Anilin (HAY., *A.* **172**, 207). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 152862; *C.* **1904** II, 273. — $NaC_7H_8O_3NS + 3 H_2O$. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol (CL., I.). — $NaC_7H_8O_3NS +$

CH_3, $\cdot NH_2$, SO_3H

$4 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol (BEK). — $KC_7H_8O_3NS + H_2O$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (BEK; WY., BR.). — $Ca(C_7H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (CL., I.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (HAY., *A.* **172**, 205; CL., I.). — $Pb(C_7H_8O_3NS)_2$. Prismen (HAY., *A.* **172**, 205).

Amid $C_7H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 111) mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 210). — Säulen. F: 175° (L., P.), 176° (REVERDIN, CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **25**, 1041; *B.* **34**, 2993). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser; 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 23,5° 0,2255 g; unlöslich in Ammoniak (L., P.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Aufschlämmung von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid in Alkohol entsteht 2.2′-Dimethyl-diazoaminobenzol-disulfonsäure-(5.5′)-diamid (Syst. No. 2237) (L., P.). — $C_7H_{10}O_2N_2S + HCl$. Nadeln. F: 240°; sehr leicht löslich in Wasser (L., P.).

α-Naphthylamid $C_{17}H_{16}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-α-naphthylamid (Bd. XII, S. 1254) mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 3004). — $C_{17}H_{16}O_2N_2S + HCl$. Schwer löslich.

[2-Amino-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin $C_9H_{12}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin (Bd. XI, S. 111) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* **28** [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 20). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser. — $C_9H_{12}O_4N_2S + HCl$. Nadeln.

N.N′-Bis-[2-amino-toluol-sulfonyl-(4)]-m-phenylendiamin $C_{20}H_{22}O_4N_4S_2 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH]_2C_6H_4$. *B.* Aus N.N′-Bis-[2-nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-m-phenylen-diamin (Bd. XIII, S. 52) mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 3003). — $C_{20}H_{22}O_4N_4S_2 + 2 HCl$. Prismen (aus Wasser).

2-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt 90 g rauchende Schwefelsäure von ca. 20% Anhydridgehalt unter kräftigem Schütteln allmählich mit 20 g Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784), wobei man durch Kühlen die Temperatur bei 20—30° hält, und erwärmt dann auf 50° (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 109). — Blättchen oder Tafeln (aus heißem Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,76 Tle. Säure (GN., BL.). — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen des Natriumsalzes mit 2—3 Tln. KOH unter Luftabschluß auf 220—260° 2-Methylamino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 599) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69074, 69596; *Frdl.* **3**, 60, 169). — Salze: GN., BL. $NaC_8H_{10}O_3NS$ (bei 110°). Blättchen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol Äther, Ligroin. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 3 H_2O$. Krystalle.

2-Dimethylamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 250 g Dimethyl-o-toluidin und 1800 g rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydrid-gehalt bei höchstens + 5° (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *C.* **1902** II, 377). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali entsteht 2-Dimethylamino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 599). — $NaC_9H_{12}O_3NS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_{12}O_3NS$. Blättchen (aus Alkohol).

2-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 200 g Diäthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und 2000 g rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, *C.* **1902** II, 377). — Sechsseitige Blättchen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $KC_{11}H_{16}O_3NS$ + aq. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton.

2′.4′-Dinitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(5) $C_{13}H_{11}O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4), 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und geschmolzenem Natriumacetat (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **36**, 34). — $NaC_{13}H_{10}O_7N_3S$. Gelbe Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: $O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ — Strukturformel mit O_2N, O_2N, NH, CH_3, SO_3H]

Amid $C_{13}H_{12}O_6N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (s. o.) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (R., C., *B.* **36**, 34). — Hellgelbe Prismen. F: 209°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin. In Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich.

2-[Acetylmethylamino]-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen des Bariumsalzes der 2-Methylamino-toluol-sulfon-säure-(4) mit Essigsäureanhydrid (GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 110). Durch Sulfurierung von N-Methyl-[acet-o-toluidid] (Bd. XII, S. 793) mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydrid-gehalt (G., B.). — Bariumsalz. Prismen. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 31,98 Tle. Salz.

2-Benzamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Benzoylierung (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **34**, 2993). — Blätter. F: 203°.

2-[Carboxymethyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(4), 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(5) $C_9H_{11}O_5NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Alkalisalz der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) und chloressigsaurem Alkali (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1861). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1928). — $NaC_9H_{10}O_5NS + 5H_2O$. Prismatische Krystalle. — $KC_9H_{10}O_5NS + H_2O$.

2-[4-Methylamino-benzylamino]-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{15}H_{18}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728), gelöst in wäßr. Sodalösung, mit $40^0/_0$iger Formaldehydlösung und Methylanilin (Bd. XII, S. 135), gelöst in $30^0/_0$iger Salzsäure (Höchster Farbwerke, D. R. P. 116959; *C.* **1901** I, 150). — Gelbe Flocken. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe.

CH_3 / $\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ / SO_3H

3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Brom (HAYDUCK, *A.* **172**, 211; CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 74). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit $1H_2O$ (H.). Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber beim Erhitzen über 100° (H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 13,5° 0,6390 g Säure (KORNATZKI, *A.* **221**, 191). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 619. — $Ba(C_7H_6O_3NBr_2S)_2 + 8^1/_2H_2O$ (CL., I.) oder $9H_2O$ (H.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.).

CH_3 / $\cdot NH_2$ / $Br\cdot$ / $\cdot Br$ / SO_3H

6-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) (MARCKWALD, *A.* **274**, 350). — Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 19° in 102,7 Tln. Wasser. Unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — $KC_7H_7O_5N_2S$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_7H_7O_5N_2S + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_7H_7O_5N_2S)_2$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_7H_7O_5N_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

CH_3 / $O_2N\cdot$ / $\cdot NH_2$ / SO_3H

2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4) $C_7H_9O_2NS_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Beim Eintragen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) in konz. Schwefelammonium; man verdampft die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit Salzsäure oder Essigsäure (LIMPRICHT, PAYSAN, *A.* **221**, 360). Aus 2-Amino-toluol-sulfinsäure-(4) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., P., *A.* **221**, 362). — Vierseitige Prismen. Zersetzt sich bei 115°, ohne zu schmelzen; 100 g wäßrige Lösung enthalten bei 8° 1,25 g Säure; leichter löslich in heißem Wasser; unlöslich in Alkohol (L., P.). — Liefert mit Natriumamalgam 2-Amino-toluol-sulfinsäure-(4) (L., P.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., P.; vgl. L., *A.* **278**, 250, 253, 255. — $AgC_7H_8O_2NS_2$ (L., P.).

3-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2 oder 6-Brom-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) mit Schwefelammonium zu der entsprechenden Brom-amino-toluol-sulfonsäure und behandelt diese in Wasser mit Natriumamalgam (HAYDUCK, *A.* **174**, 350). — Krystallwasserhaltige Nadeln. 1 Tl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Tln. Wasser von 16°. — Bariumsalz. Amorph. — Bleisalz. Voluminöse Flocken.

CH_3 / $\cdot NH_2$ / SO_3H

6-Chlor-3-amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 109) und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Höchster Farbw., D. R. P. 145908; *C.* **1903** II, 1099). — Weißes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H. F.). Die Lösung in Natriumacetatlösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt (H. F.). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 153.

CH_3 / $Cl\cdot$ / $\cdot NH_2$ / SO_3H

1¹-Methylanilino-toluol-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-phenyl-benzylamin-sulfonsäure-(4), Methyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 50 g Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in 200 g Schwefelsäuremonohydrat und 1—2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (GNEHM,

$CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ / SO_3H

SCHÖNHOLZER, *J. pr.* [2] 76, 502; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Krystallinisches Pulver. — Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht [4-Oxy-benzyl]-methylanilin (Bd. XIII, S. 607) (GN., SCH.). Überführung in eine Nitrosoverbindung und Darstellung von Oxazinfarbstoffen aus letzterer: BAYER & Co., D. R. P. 59034; *Frdl.* 3, 371. Kondensiert sich in wäßr. Lösung bei 110° mit Aldehyden (Benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd usw.) ohne Gegenwart von Kondensationsmitteln zu Sulfonsäuren von Leukotriphenylmethanfarbstoffen (Akt.-Ges f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* 2, 47). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80095; *Frdl.* 4, 943. — Salze: GN., SCH. $KC_{14}H_{14}O_3NS$. Krystalle (aus Alkohol). — $Ba(C_{14}H_{14}O_3NS)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Löslich in Wasser von 98° zu ca. 100—105%, in Wasser von 20° zu 1,8%.

1[1]-Äthylanilino-toluol-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-phenyl-benzylamin-sulfonsäure-(4), Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch 1½—2-stdg. Erhitzen von Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) mit 4—5 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat auf 110—120° (GNEHM, SCHÖNHOLZER, *J. pr.* [2] 76, 492; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Prismen mit $1H_2O$; wird im Vakuum bei 110° wasserfrei; sintert bei 160—170° und verflüssigt sich gegen 190° (GN., SCH.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entstehen Azobenzol und Spuren von Benzoesäure; dabei tritt ein isonitrilartiger Geruch auf (GN., SCH.). Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht [4-Oxy-benzyl]-äthylanilin (Bd. XIII, S. 607) (GN., SCH.). Überführung in eine Nitrosoverbindung und Darstellung von Oxazinfarbstoffen aus letzterer: BAYER & Co., D. R. P. 59034; *Frdl.* 3, 371. Kondensiert sich in wäßr. Lösung bei 110° mit Aldehyden (Benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd usw.) ohne Gegenwart von Kondensationsmitteln zu Sulfonsäuren von Leukotriphenylmethanfarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* 2, 47). Über die Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. Erioglaucin, Guineagrün, Nachtgrün) vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 62339; *Frdl.* 3, 117; GEIGY & Co., D. R. P. 89397, 90486, 93701, 94504; *Frdl.* 4, 184, 188; *Schultz, Tab.* No. 502, 503, 506, 529, 530. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80895; *Frdl.* 4, 943; vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 50. — Salze: GN., SCH. $KC_{15}H_{16}O_3NS$. Krystalle (aus Alkohol) mit Krystallalkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{16}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Feinschuppige Kryställchen. Löslich in heißem Wasser zu ca. 12%. 100 ccm Lösung enthalten bei 18° 0,276—0,295 g.

1[1]-[N-Methyl-3-sulfo-anilino]-toluol-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-[3-sulfo-phenyl]-benzylamin-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{15}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. rauchender Schwefelsäure auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in der Wärme (BAYER & Co., D. R. P. 68291, 69777; *Frdl.* 3, 39, 130). — Läßt sich durch Einw. von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung in 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) (S. 855) überführen (B. & Co., D. R. P. 68291). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; das Calciumsalz und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 68291).

SO_3H
$CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4$
SO_3H

1[1]-[N-Äthyl-3-sulfo-anilino]-toluol-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-[3-sulfo-phenyl]-benzylamin-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{15}H_{17}O_6NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. rauchender Schwefelsäure auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) (BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Die Säure ist in Wasser leicht löslich; desgleichen lösen sich die Alkalisalze sehr leicht in Wasser, während sie in Alkohol und konz. Laugen schwer löslich sind (B. & Co., D. R. P. 69777). — Beim Schmelzen mit Natronkali entsteht ein die Rhodaminreaktion lieferndes Aminophenol (B. & Co., D. R. P. 69777). Läßt sich durch Einw. von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung in 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) (Echtsäureviolett 10 B; *Schultz, Tab.* No. 528) überführen (B. & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* 3, 130).

Dibenzylamin-disulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{15}O_6NS_2 = HN(CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Dickflüssige, nicht krystallisierende Masse. — $Ba(C_{14}H_{14}O_6NS_2)_2$. Krystallwarzen (aus Wasser mit Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

N.N-Bis-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{20}H_{19}O_9NS_3 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylanilin (Bd. XII, S. 1037) mit rauchender Schwefelsäure auf 80—85° (BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 40). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol und konz. Laugen schwer löslich.

4.4'-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol $C_{37}H_{38}O_7N_2S_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erhitzt Benzaldehyd mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin und Wasser auf 110° und oxydiert die entstandene Leukoverbindung mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* **2**, 47). — Natriumsalz. Ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol etwas schwerer. Starke Säuren färben die Lösung gelb; Alkalien entfärben die Lösung fast völlig. Wird als grüner Wollfarbstoff gebraucht (Guineagrün; *Schultz, Tab.* No. 502).

2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) mit Schwefelammonium (SCHWANERT, *A.* **186**, 360; BÜCKEL, *C.* **1904** I, 1410). Aus 6-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 730) mit Zinn und Salzsäure (MARCKWALD, *A.* **274**, 351). — Säulen. Schmilzt noch nicht bei 280° (SCH.). Löslich in 1470 Tln. Wasser von 14°, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (SCH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,7 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 413). Läßt sich durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit unter Eiskühlung in die Bisdiazoverbindung überführen (B.). Überführung in Aminodiazotoluolsulfonsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *C.* **1904** II, 271. Gibt mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure 7-Amino-8-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3445) (M.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OEHLER, D. R. P. 51662; *Frdl.* **2**, 369; D. R. P. 65863, 70147; *Frdl.* **3**, 740, 741; D. R. P. 83043, 86940; *Frdl.* **4**, 992, 993; D. R. P. 109424; *C.* **1900** II, 297; D. R. P. 127447; *C.* **1902** I, 152; DAHL & Co., D. R. P. 139127; *C.* **1903** I, 797. — $Ba(C_7H_9O_3N_2S)_2 + 4 H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — $C_7H_{10}O_3N_2S + HCl + 2 H_2O$ (SCH.). Säulen. Löslich in Wasser (SCH.; B.) unter Dissoziation (SCH.). — $C_7H_{10}O_3N_2S + HBr + 2 H_2O$ (SCH.). — $2 C_7H_{10}O_3N_2S + H_2SO_4 + H_2O$. Blätter (SCH.). — $C_7H_{10}O_3N_2S + HNO_3 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser, wenig in Alkohol (SCH.).

[Formel: CH_3; $H_2N \cdot$ / $\cdot NH_2$; SO_3H]

[5-Sulfo-3-amino-2-methyl-phenyl]-oxamidsäure, 3-Amino-2-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(5) $C_9H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wäßr. Lösung (SCHOELLKOPF, HARTFORD & HANNA, D. R. P. 121746; *C.* **1901** II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Die in Wasser leicht lösliche Diazoverbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; ihre Kombination mit R-Salz (Bd. XI, S. 288) färbt Wolle orange. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: CH_3; $H_2N \cdot$ / $\cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$; SO_3H]

3-Brom-2.6-diamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von 10 Tln. 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) in 200 Tln. Wasser mit 4 Tln. Brom (SCHWANERT, *A.* **186**, 364). — Tafeln oder Säulen. Schwer löslich in Wasser (SCH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,72 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 413). Einw. von überschüssigem Brom: SCH. Einw. von nitrosen Gasen: SCH. — $KC_7H_8O_3N_2BrS + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; färbt sich beim Erhitzen über 100° dunkelblau (SCH.).

[Formel: CH_3; $H_2N \cdot$ / $\cdot NH_2$; $\cdot Br$; SO_3H]

2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) $C_7H_{10}O_2N_2S_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Beim Eintragen des Chlorids der 2.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 113) in konz. Ammoniumhydrosulfid; man verdunstet die stets ammoniakalisch zu haltende Lösung im Wasserbade und zersetzt den Rückstand durch Eisessig (PERL, *B.* **18**, 67). Entsteht auch beim Behandeln der 2.6-Dinitro-toluol-sulfinsäure-(4) (Bd. XI, S. 13) mit Ammoniumhydrosulfid (P.). Aus 2.6-Diamino-toluol-sulfinsäure-(4) (S. 679) mit Schwefelammonium (P.). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 152° dunkel. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 13° 0,084 g Säure. Unlöslich in Alkohol und Äther. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.6-Diamino-toluol-sulfinsäure-(4) neben einem basischen Produkt. — $NaC_7H_9O_2N_2S_2$ (bei 120°). Zerfließliche Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — $AgC_7H_9O_2N_2S_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Pb(C_7H_9O_2N_2S_2)_2$. Halbkugelige Drusen. Leicht löslich in Wasser.

4. ***Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(1¹)*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 116).

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(1¹), „2-Amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) durch Reduktion (KALLE & Co., D. R. P. 93700; *C.* **1897** II, 1128) mit Eisen und Essigsäure (MARCKWALD, FRAHNE,

B. **31**, 1856). Aus 2-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (WEISS, REITER, *A.* **355**, 187). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser (M., F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 93700, 108706; *C.* **1897** II, 1128; **1900** I, 1212. — $NaC_7H_8O_3NS + H_2O$ (M., F.; W., R.). Schuppen (aus Alkohol).

4.5-Dichlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „4.5-Dichlor-2-amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_7O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der durch aufeinander folgendes Chlorieren und Nitrieren der 4-Chlor-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 117) erhältlichen (nicht näher beschriebenen) 4.5-Dichlor-2-nitro-benzylsulfonsäure durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 163055; *C.* **1905** II, 1143). — Krystalle (aus Wasser). — Läßt sich durch Austausch der Amino-Gruppe gegen Chlor in 2.4.5-Trichlor-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 117) überführen.

$CH_2 \cdot SO_3H$ / $\cdot NH_2$ / $Cl \cdot$ / Cl

5-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „5-Nitro-2-amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 24%igem Ammoniak auf 150° unter Druck (H. F., D. R. P. 150366; *C.* **1904** I, 1307). — Ammoniumsalz. Gelbe Krystalle.

$CH_2 \cdot SO_3H$ / $\cdot NH_2$ / $O_2N \cdot$

5-Nitro-2-anilino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „5-Nitro-2-anilino-benzylsulfonsäure" $C_{13}H_{12}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und Wasser auf 140° (H. F., D. R. P. 150366; *C.* **1904** I, 1307). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, durch Kochsalz fällbar.

5-Nitro-2-o-toluidino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „5-Nitro-2-o-toluidino-benzylsulfonsäure" $C_{14}H_{14}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit o-Toluidin und Wasser auf 140° (H. F., D. R. P. 150366; *C.* **1904** I, 1307). — Natriumsalz. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

3-Amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „3-Amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion der in Alkohol gelösten 3-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) mit Schwefelammonium (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 254). Aus 3-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (WEISS, REITER, *A.* **355**, 191). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur (P., M.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (P., M.). Reagiert stark sauer (P., M.). — $NaC_7H_8O_3NS + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (W., R.).

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „4-Amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von 4-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) in überschüssigem Ammoniak (MOHR, *A.* **221**, 219; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 93700; *Frdl.* **4**, 777). Aus 4-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in verd. Schwefelsäure oder in verd. Essigsäure (WEISS, REITER, *A.* **355**, 181). — Prismen oder Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,0965 Tle. (M.). Unlöslich in Alkohol (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,34 \times 10^{-5}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 618). Gibt mit nitrosen Gasen in Wasser 4-Diazo-benzylsulfonsäure $C_7H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202), die beim Verkochen mit Wasser 4-Oxy-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 261) liefert (M.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 93700; *Frdl.* **4**, 777; D. R. P. 108706; *C.* **1900** I, 1212; DAHL & Co., D. R. P. 55138; *Frdl.* **2**, 386. — $KC_7H_8O_3NS + 2^1/_2(?)H_2O$. Prismen oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (M.).

4 oder 2-Nitro-2 oder 4-amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „4 oder 2-Nitro-2 oder 4-amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_8O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) mit Schwefelammonium (MOHR, *A.* **221**, 226). — Nadeln (aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Essigsäure). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. — $KC_7H_7O_5N_2S$. Purpurrote wetzsteinförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $Ba(C_7H_7O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Blätter oder Nadeln.

2.4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „2.4-Diamino-benzylsulfonsäure" $C_7H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der ammoniakalischen Lösung von 2.4-Dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) mit Schwefelwasserstoff (MOHR, *A.* **221**, 228). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

$CH_2 \cdot SO_3H$; $\cdot NH_2$; NH_2

4-Chlor-3.5-diamino-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „4-Chlor-3.5-diamino-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) durch Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134988; *C.* **1902** II, 1372). — Weiße Nädelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkalien. Wäßr. Eisenchlorid gibt Rotfärbung, welche allmählich durch Violett in Blau übergeht.

$CH_2 \cdot SO_3H$; $H_2N \cdot$; $\cdot NH_2$; Cl

3. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. *Aminoderivat einer Äthylbenzolsulfonsäure* $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

2-Amino-1-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure $C_8H_{11}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetamino-1-äthyl-benzol (Bd. XII, S. 1090) mit konz. Schwefelsäure (PAUCKSCH, *B.* **17**, 2803). — Nadeln (aus Wasser).

2. *Aminoderivat der o-Xylol-sulfonsäure-(3?)* $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$.

5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3?) [1]) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-harnstoffs (Bd. XII, S. 1104) mit konz. Schwefelsäure (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 24). — Löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.

CH_3; $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; $\cdot SO_3H(?)$

3. *Aminoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(4)* $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 123).

6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) durch 2-stdg. Erhitzen mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* **16**, 193; vgl. DEUMELANDT, *Z.* **1866**, 22; NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 138). Aus asymm. m-Xylidin und rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt in Kältemischung (ZINCKE, MAUÉ, *A.* **339**, 215 Anm.). Bei 1-stdg. Erhitzen von 6 g saurem Sulfat des asymm. m-Xylidins mit 24 ccm konz. Schwefelsäure auf 190° (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 57). Entsteht neben 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (S. 735) beim Eintropfen von asymm. m-Xylidin in heiße Chlorsulfonsäure (JU., *B.* **35**, 3749). Durch Erhitzen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) mit 1,5 Tln. rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 140° und Kochen der erhaltenen Lösung mit Wasser (MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 1120) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] **19**, 23). Aus 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 125) mit Schwefelammonium (JA., L.). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 290°, ohne zu schmelzen (MOODY; vgl. JA., L.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 0,2942 g Säure (SARTIG, *A.* **230**, 334). Löst sich bei 0° in 362,3 Tln. und bei 100° in 136,3 Tln. Wasser (JA., L.). Löslich in 140 Tln. siedendem Wasser und 460 Tln. kaltem Wasser (C., MOR.). Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (C., MOR.; MOODY). — Liefert beim Versetzen der Lösung ihres Kaliumsalzes mit verd. Kaliumpermanganatlösung 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 2153) (JA., L.). Gibt mit Salpetersäure 2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_7O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) (Z., MAUÉ). — $NaC_8H_{10}O_3NS + H_2O$. Tafeln (JA., L.); Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser (MOODY). — $KC_8H_{10}O_3NS + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich (JA., L.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + H_2O$. Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Äußerst leicht löslich (JA., L.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$ (S.; N., K.). Zu Warzen vereinigte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.).

CH_3; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$; SO_3H

6-Acetamino-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1365). — Quadratische Säulen (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Salzsäure), Tafeln (aus verdunstendem Wasser). Enthält $2H_2O$.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SIMONSEN (*Soc.* **103** [1913], 1145, 1153).

5(?)-Brom-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung der 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) in Natronlauge mit einer Lösung von Brom in Natronlauge und säuert an (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 140). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

CH_3; H_2N; (?) Br; CH_3; SO_3H

2 oder 5-Nitro-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5N_2S$, Formel I oder II. *B.* Man gießt allmählich die Lösung von 1 Mol.-Gew. höchst konzentrierter Salpetersäure in der 4 fachen Menge konz. Schwefelsäure in eine eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew. 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) in der 10 fachen Menge konz. Schwefelsäure und fällt die Lösung mit Wasser (SARTIG, *A.* **230**, 338). — Nadeln (aus Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 225°. — $KC_8H_9O_5N_2S + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9O_5N_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Schwefelgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Pb(C_8H_9O_5N_2S)_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

I. CH_3; H_2N; NO_2; CH_3; SO_3H — II. CH_3; H_2N; O_2N; CH_3; SO_3H

2.6- oder 5.6-Diamino-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{12}O_3N_2S$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen der 2- oder 5-Nitro-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SARTIG, *A.* **230**, 343). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt. — $KC_8H_{11}O_3N_2S + H_2O$. Prismen. — $Ba(C_8H_{11}O_3N_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_8H_{11}O_3N_2S)_2$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{12}O_3N_2S + HCl + H_2O$. Prismen. Unlöslich in Alkohol. Beim Abdampfen der wäßr. Lösung entweicht alle Salzsäure.

I. CH_3; H_2N; NH_2; CH_3; SO_3H — II. CH_3; H_2N; H_2N; CH_3; SO_3H

6'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-diphenylamin-disulfonsäure-(5.2') $C_{16}H_{20}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 2153) und Salzsäure (D: 1,19) bei 160° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 58). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salzsäure.

CH_3; HO_3S; CH_3; CH_3; NH; SO_3H; H_2N; CH_3

4. ***Aminoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(5)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 126).

4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1112) und 1 Mol.-Gew. 100%iger Schwefelsäure durch 6-stdg. Erhitzen auf 185—195° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46). Man erhitzt das saure Sulfat des asymm. m-Xylidins auf 160°, dann unter Einleiten eines Kohlendioxydstroms oder Luftstromes auf 220° und hält 1 Stde. bei dieser Temperatur (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 57). 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) entsteht ferner durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure auf 210—230° im Vakuum, sowie durch Erhitzen des neutralen Sulfats des asymm. m-Xylidins für sich auf 180—200° im Vakuum, oder mit 4 Gew.-Tln. asymm. m-Xylidin auf 210—220° ohne Anwendung des Vakuums (J., *B.* **35**, 3749). Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf asymm. m-Xylidin in der Siedehitze, neben 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (J., *B.* **35**, 3749). Durch Erhitzen der 2.4-Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1124) auf 200—210°, zuletzt 220—230° (J., *B.* **35**, 3748; vgl. *Ch. I.* **26**, 59) oder ihres Ammoniumsalzes auf 220° (J., *B.* **35**, 3748). — Quadratische Stäbchen oder Tafeln (aus heißem Wasser); verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen; löslich in 250 Tln. Wasser bei 0° und in ca. 28,5 Tln. Wasser bei 100°, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (J., *B.* **35**, 3751). — Durch Brom wird die Sulfogruppe leicht ersetzt (A., W.). 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) liefert mit salpetriger Säure 4-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_8O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (J., *B.* **35**, 3752). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (J., *B.* **35**, 3758). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150—155° zum größten Teil in asymm. m-Xylidin und Schwefelsäure gespalten (J., *B.* **35**, 3751). — Salze: J., *B.* **35**,

CH_3; HO_3S; CH_3; NH_2

3751. — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Blättchen. — $KC_8H_{10}O_3NS$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Silbersalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$. Quadratische Tafeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_8H_{10}O_3NS)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Acetamino-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) und Essigsäureanhydrid (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46). — $KC_{10}H_{12}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol).

6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3758). — Weiße Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Ammoniak durch Salzsäure). Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht die Sulfogruppe ab, unter Bildung von 6-Nitro-4-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129). — $KC_8H_9O_5N_2S + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: CH_3; $O_2N\cdot$; $HO_3S\cdot$; $\cdot CH_3$; NH_2]

4.6-Diamino-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,12) (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3764). — Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit Eisenchlorid in der Kälte keine, beim Erwärmen eine rotbraune Färbung. — $KC_8H_{11}O_3N_2S$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_8H_{11}O_3N_2S)_2 + H_2O$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $HO_3S\cdot$; $\cdot CH_3$; NH_2]

5. ***Aminoderivate der p-Xylol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 127).

5-Nitro-3-amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-p-xylol (Bd. V, S. 389) mit alkoh. Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid (BLANKSMA, *R.* **24**, 49). — Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 260°; schwer löslich in Wasser und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (B., *R.* **24**, 49). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.6-Diamino-p-xylol (Bd. XIII, S. 188) (B., *R.* **24**, 325). Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° 6-Nitro-2-amino-p-xylol (Bd. XII, S. 1141) (B., *R.* **24**, 49).

[Formel: CH_3; $\cdot SO_3H$; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; CH_3]

5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 50 g p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) mit 45 g Schwefelsäure von 66° Bé 5—6 Stdn. auf 230° oder behandelt p-Xylidin mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 141; vgl. NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2664). Aus saurem p-Xylidinsulfat durch Erhitzen unter Durchleiten eines Gas- oder Luftstromes (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58). — Leicht löslich in Wasser (N., W., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4\times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 411). — Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes entsteht p-Xylidin (N., W., F.). Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht p-Xylochinon (Bd. VII, S. 658) (N., K.; J.). Durch Versetzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit einem 2 Mol.-Gew. Brom entsprechenden Bromid-Bromat-Gemisch und Ansäuern der Lösung entsteht 3.5-Dibrom-2-amino-p-xylol (Bd. XII, S. 1140) (N., K.). Mit salpetriger Säure entsteht 5-Diazo-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (N., K.). Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung entstehen 3.5-Dinitro-2-nitramino-p-xylol (Syst. No. 2219) und 3.5-Dinitro-p-xylol-2-diazoniumnitrat, das sich durch Kochen seiner wäßr. Lösung in 5.7-Dinitro-6-methyl-indazol (Syst. No. 3474) überführen läßt (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* **339**, 206). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht 5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 3378) (NOELTING, FRÜHLING, *B.* **21**, 3157). — $NaC_8H_{10}O_3NS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (N., K.). — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 7H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (N., K.).

[Formel: CH_3; $\cdot SO_3H$; $H_2N\cdot$; CH_3]

5-Acetamino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch langsames Eintragen von 40 g Acet-p-xylidid (Bd. XII, S. 1137) in 130 g rauchende Schwefelsäure (20% Anhydrid) und 2—3-stdg. Erwärmen der Lösung auf 40° (JUNGHAHN, *B.* **33**, 1364). — Nadeln mit 2 H_2O (aus warmem Wasser durch rauchende Salzsäure). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther.

6-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt p-Xylol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 127) mit $2^1/_2$ Tln. rauchender Salpetersäure und reduziert die entstandene Nitroverbindung durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 143). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (N., K.). — Liefert mit Chromsäure kein Xylochinon (N., K.). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht 5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3378) (NOELTING, FRÜHLING, *B.* **21**, 3156).

[Formel: CH_3 / $H_2N\cdot$ — $\cdot SO_3H$ / CH_3]

3 oder 5-Brom-6-amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_3NBrS$, Formel I oder II. *B.* Durch Behandeln der 6-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) mit Brom (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 143). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $KC_8H_9O_3NBrS$.

[Formeln: I. CH_3 / $H_2N\cdot$ — $\cdot SO_3H$ / $\cdot Br$ / CH_3; II. CH_3 / $H_2N\cdot$ — $\cdot SO_3H$ / $Br\cdot$ / CH_3]

4. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_9H_{12}O_3S$.

1. ***Aminoderivate der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 134). Vgl. auch No. 3, S. 738.

3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-5-amino-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_9H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus eso-Trinitro-pseudocumol (Bd. V, S. 405) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung (MAYER, *B.* **19**, 2313; **20**, 966, 970) oder durch Erwärmen mit Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* **24**, 47). Bei 4-stdg. Erhitzen des schwefelsauren 3-Nitro-5-amino-pseudocumols (Bd. XII, S. 1158) mit Chlorsulfonsäure auf 165° (M., *B.* **20**, 968). — Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 240—260° (M., *B.* **20**, 968). Unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, löslich in heißem Wasser (M., *B.* **19**, 2313). — Liefert mit salpetriger Säure 3-Nitro-5-diazo-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_9H_9O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) (M., *B.* **20**, 2066). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 180° (M., *B.* **20**, 967; B.) sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° (M., *B.* **20**, 967) 3-Nitro-5-amino-pseudocumol und Schwefelsäure. Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 6-Brom-3-nitro-5-amino-pseudocumol (Bd. XII, S. 1158) (B.). — Salze: M., *B.* **20**, 966. Die Salze sind meist undeutlich krystallinisch. $NaC_9H_{11}O_5N_2S$. — $Ca(C_9H_{11}O_5N_2S)_2$. — $Ba(C_9H_{11}O_5N_2S)_2$.

[Formel: CH_3 / $HO_3S\cdot$ — $\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot$ — $\cdot NO_2$ / CH_3]

3-Nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-5-acetamino-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{14}O_6N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6(NO_2)(CH_3)_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-5-amino-pseudocumol-sulfonsäure-(6) mit 10—15 Tln. Essigsäureanhydrid (MAYER, *B.* **20**, 970). — Amorpher Niederschlag (aus Alkohol durch Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

2. ***Aminoderivat der 1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 135). Vgl. auch No. 3, S. 738.

4-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), eso-Amino-mesitylen-eso-sulfonsäure $C_9H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von eso-Nitro-mesitylen-eso-sulfonsäure (Bd. XI, S. 137) mit Schwefelammonium (ROSE, *A.* **164**, 70). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Ziemlich löslich in heißem Alkohol. — $Mg(C_9H_{12}O_3NS)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2$ (bei 165°). Warzen. In Wasser leicht löslich. — $Zn(C_9H_{12}O_3NS)_2 + 5H_2O$. Blättchen. In Wasser leicht löslich. — $Pb(C_9H_{12}O_3NS)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: CH_3 / — $\cdot SO_3H$ / $CH_3\cdot$ — $\cdot CH_3$ / NH_2]

3. ***Aminoderivat einer Trimethyl-benzol-sulfonsäure*** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$ ***von ungewisser Struktur.***

N.N'-Bis-[eso-sulfo-eso-dimethyl-benzyl]-succinamid $C_{22}H_{28}O_8N_2S_2 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_3H]_2$. *B.* In die mit Eis gekühlte Lösung von 5,04 g m-Xylolsulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 123) in 20 g konz. Schwefelsäure trägt man 2 g Bis-[oxymethyl]-succinamid (Bd. II, S. 615) ein und gießt die Reaktionsmasse nach 3 Tagen auf Eis (EINHORN, D. R. P. 156398; *C.* **1905** I, 55). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 260°.

5. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_3S$.

1. ***Aminoderivat einer 1-Methyl-3-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure*** $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

6-Amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol-eso-sulfonsäure, 6-Amino-m-cymol-eso-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von 6-Amino-m-cymol (Bd. XII, S. 1170) in rauchender Schwefelsäure (KELBE, WARTH, *A.* **221**, 177). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — $Ba(C_{10}H_{14}O_3NS)_2$. Nadeln. Löslichkeiten wie die der freien Säure.

2. ***Aminoderivate der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 140).

5-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{15}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. schwefelsaurem 3-Amino-p-cymol (Bd. XII, S. 1171) mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 160—165° (WIDMAN, *B.* **19**, 246). — Prismen oder Blättchen. Ist nach Erhitzen auf 110—115° wasserfrei und schmilzt noch nicht bei 260°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Bariumsalz. Amorph. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol.

CH_3 / $\cdot SO_3H$ / $H_2N\cdot$ / $CH(CH_3)_2$

6-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 6-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{15}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitro-p-cymol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 141) mit Schwefelammonium (ERRERA, *G.* **19**, 537). — Prismen oder Tafeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (E., *G.* **19**, 538). — $Pb(C_{10}H_{14}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Warzen (E., *G.* **21** I, 68).

CH_3 / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / $CH(CH_3)_2$

b) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-8}O_3S$.

8-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1197) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 755). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser. Läßt sich durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung mit Zinn und Salzsäure und Kochen des entstandenen Hydrazinderivates mit Kupfersulfat in Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 154) überführen. Reagiert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung unter Bildung der Diazoaminoverbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_3H$ (Syst. No. 2237). — $NaC_{10}H_{12}O_3NS + 2H_2O$. — $Ba(C_{10}H_{12}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Krystallinische Krusten (aus Wasser).

SO_3H / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / NH_2

c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. ***Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 155). Vgl. auch No. 3, S. 769.

Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).

2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1).

2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1), Tobiassche Säure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) beim 20-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281) mit 4—5 Tln.

SO_3H / $\cdot NH_2$

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

15—20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 220—230° (TOBIAS, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 443). Entsteht schon bei weit niedrigerer Temperatur aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfitlösung und wäßr. Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 357; vgl. B., *J. pr.* [2] **69**, 66, 69, 88). — Wasserfreie Blätter (aus heißer Lösung der Salze durch Salzsäure) oder wasserhaltige Nadeln (aus verdünnten Lösungen). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (T.). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 170. — Das Natriumsalz geht beim Erhitzen auf 230° in das Natriumsalz der β-Naphthyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1307) über (T.). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) läßt sich nach dem SANDMEYERschen Verfahren in 2-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 159) überführen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 54). Gibt bei der Sulfurierung mit 4 Tln. kalter rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) (A., W., *Chem. N.* **73**, 55). Läßt sich durch Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und Behandlung des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit Natronlauge in das Benzocarbazol der Formel I (Syst. No. 3090) und hauptsächlich in die Benzocarbazolsulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3378) überführen

I. [Formel: Benzocarbazol mit NH] II. [Formel: Benzocarbazolsulfonsäure mit SO_3H und NH]

(BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 6, 27, 28; vgl. auch B., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414, 416; FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 620). — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Litholrot und ähnlicher Lackfarbstoffe; vgl. darüber: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 112833; *C.* **1900 II**, 552; Höchster Farbw., D. R. P. 205080; *C.* **1909** I, 481; *Schultz, Tab.* No. 173, 179. — Natriumsalz. Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol) (T.).

3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihr Derivat.

3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 282) mit Ammoniak unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 78603; *Frdl.* **4**, 535). — Nadeln mit 1 H_2O (aus viel Wasser). — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge im Autoklaven auf 230—280° o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) (K. & Co., D. R. P. 79028; *Frdl.* **4**, 147; vgl. FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1611). Die Diazoverbindung bildet gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (K. & Co., D. R. P. 78603). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) reagiert mit Diazoverbindungen unter Bildung von Farbstoffen (K. & Co., D. R. P. 78603). — Natriumsalz. Schuppen mit 4 H_2O. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert violett (K. & Co., D. R. P. 78603). — Kaliumsalz. Nädelchen mit $1^1/_2$ H_2O (K & Co., D. R. P. 78603).

[Formel: Naphthalin mit SO_3H und NH_2]

7-Chlor-3-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Chlor-3-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure (JACCHIA, *A.* **323**, 129). — Nadeln oder Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

[Formel: Naphthalin mit SO_3H, Cl und NH_2]

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), Naphthionsäure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfit in wäßrig-alkoholischer Lösung neben α-Naphthyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1254) (PIRIA, *A.* **78**, 31). Aus 1-Nitro-naphthalin bei der Behandlung mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Trinatriumphosphat in Wasser bei 60—75°, neben α-Naphthylamin und wenig α-Naphthyl-sulfamidsäure (SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] **1**, 325). Aus 1-Nitro-naphthalin durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Äther und etwas Sublimat und Behandlung der erhaltenen Lösung mit schwefliger Säure (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **55**, 299). Durch Erhitzen von 4-Chlor- oder 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160, 164) mit 25%igem Ammoniak auf 200—210° (OEHLER, D. R. P. 72336; *Frdl.* **3**, 435). *Beim Behandeln von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)* (Bd. XI, S. 167) *mit* Schwefelammonium (CLEVE, *B.* **23**, 960). Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfit und Ammoniak in wäßr. Lösung auf 100—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* **1901** I, 349). Aus α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 180—200° (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948; vgl. WITT, *B.* **19**, 56), mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130° (WITT, *B.* **19**, 578 Anm. 2; vgl. hierzu ERDMANN, *A.* **275**, 192) oder

[Formel: Naphthalin mit SO_3H und NH_2]

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali (WITT, *B.* **19**, 56, 57). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) entsteht neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) beim vorsichtigen Erwärmen von α-Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1368; vgl. WITT, *B.* **19**, 581; SCHULTZ, *B.* **20**, 3161). Entsteht auch beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit 3 Tln. Kaliumdisulfat auf 200° (BISCHOFF, *B.* **23**, 1914). — Technische Darstellung: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 360.

Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Kohle (PIRIA, *A.* **78**, 36; SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1368). 1 Tl. der Säure löst sich bei 10° in 3448,2 Tln., bei 20° in 3225,8 Tln., bei 50° in 1694,8 Tln. und bei 100° in 438,5 Tln. Wasser (DOLIŃSKI, *C.* **1905** I, 1233; *B.* **38**, 1836). Ist in Alkohol kaum löslich (PIRIA). Die Lösungen der Naphthionsäure, sowie die ihrer Salze fluorescieren stark (SCHMIDT, SCHAAL; vgl. PIRIA). Das Natriumsalz zeigt in verdünnter wäßriger Lösung eine starke, veilchenblaue Fluorescenz (WITT, *B.* **19**, 57). Verminderung der Fluorescenz stark verdünnter Lösungen des Natriumsalzes durch Zusatz von organischen Verbindungen: PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 283, 293. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1257,0 Cal. (ERDMANN, *A.* **275**, 263). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 624.

Bei der Oxydation von Naphthionsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unter Kühlung wird eine kleine Menge α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) gebildet (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* **12**, 2306; vgl. dazu PIRIA, *A.* **78**, 37; SCHM., SCHA.). Die Lösung von naphthionsaurem Natrium gibt mit einigen Tropfen Eisenchlorid eine lehmfarbige Fällung, die beim Kochen sich nicht verändert; mit überschüssigem Eisenchlorid erhält man in der Wärme eine dunkelbraune Lösung (ERDM., *A.* **247**, 314). Naphthionsäure wird von Natriumamalgam in α-Naphthylamin und Schwefeldioxyd übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Naphthionsäure bleibt beim Eindampfen mit Alkalilauge unverändert (PIRIA; SCHM., SCHA.). Beim Erhitzen der naphthionsauren Alkalisalze auf 200° bis 250° (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* **2**, 269; vgl. CLEVE, *B.* **24**, 3472) entstehen die Alkalisalze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757); daneben werden Ammoniak, Alkalisulfat, α-Naphthylamin, α.α-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1226), Naphthylamin-disulfonsäuren und geringe Mengen eines Farbstoffes gebildet (ERDMANN, *A.* **275**, 225). Bei 8—10-stdg. Erhitzen von Naphthionsäure mit 50%iger Natronlauge im Autoklaven auf 240—260° entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 46307; *Frdl.* **2**, 252). Naphthionsäure gibt beim Erhitzen mit Schwefelnatrium einen braunen Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 190695; *C.* **1907** II, 2011). Naphthionsäure verändert sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht (PIRIA). Behandelt man eine wäßr. Lösung von naphthionsaurem Natrium bei 95—100° mit schwefliger Säure oder erwärmt man die wäßr. Lösung des Salzes mit Natriumdisulfitlösung auf 85—90° und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Natronlauge, so erhält man Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* **5**, 164; *C.* **1900** II, 359; vgl. BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 51; **70**, 347). Leitet man bei 180—185° stark überhitzten Wasserdampf durch ein Gemisch von Naphthionsäure und Schwefelsäure (1 Vol. Wasser, 2 Vol. Schwefelsäure), so erfolgt rasch totale Spaltung in α-Naphthylamin und Schwefelsäure (ERDMANN, *A.* **247**, 328; *A.* **275**, 198). Erhitzt man Naphthionsäure mit konz. Schwefelsäure längere Zeit auf 125—130°, so entsteht (unter intermediärer Bildung von α-Naphthylamin) Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) und schließlich Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758); gleichzeitig werden hierbei erhebliche Mengen Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) erhalten (S. 788) (ERDM., *A.* **275**, 193, 196). Beim Behandeln von Naphthionsäure mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) unterhalb 30° entstehen Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 75° entstehen beträchtliche Mengen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94; **62**, 162). Bei mehrstündigem Erhitzen von Naphthionsäure mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 120° entsteht Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (Höchster Farbw., D. R. P. 22545; *Frdl.* **1**, 331). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthionsäure in wäßriger (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1949) oder alkoholischer (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 40; *Bl.* [2] **26**, 241) Suspension entsteht 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_8O_3N_2S$ (Syst. No. 2202). Diese entsteht auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßr. Lösung von naphthionsaurem Natrium und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuß vorhanden sein muß (ERDM., *A.* **247**, 329). Bei der Einw. von Methyljodid und Methylalkohol auf Naphthionsäure bei ca. 100° in Gegenwart von Natronlauge entsteht N.N-Dimethyl-naphthionsäure (S. 742) (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 977). Naphthionsaures Natrium gibt mit Benzylchlorid in Gegenwart von Sodalösung N-Benzyl-naphthionsäure (S. 742), in Gegenwart von Natriumacetatlösung außerdem geringe Mengen Dibenzyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1226) (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 255).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

Über ein Formaldehydderivat der Naphthionsäure vgl.: ORLOW, Ж. **37**, 1259; *C.* **1906** I, 1414. Naphthionsaures Natrium gibt mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung das Natriumsalz der Benzal-naphthionsäure (ERDMANN, *A.* **247**, 325). Beim Erhitzen von naphthionsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid entsteht das Natriumsalz der N-Acetyl-naphthionsäure (S. 743), beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid das Natriumsalz der N-Benzoyl-naphthionsäure (S. 743) (SCHROETER, *B.* **39**, 1564, 1566). Erhitzt man naphthionsaures Natrium mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer auf 115—120° unter Druck, so entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthionsäure (S. 743) (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Naphthionsaures Natrium gibt in sodaalkalischer Lösung mit Phosgen (Bd. III, S. 13) das Dinatriumsalz der N.N'-Carbonyl-di-naphthionsäure (S. 743) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 406; BU., UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 215). Mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure (S. 744) (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht in geringer Menge N-Phenyl-naphthionsäure (S. 742) neben farbigen Produkten (WITT, SCHNEIDER, *B.* **34**, 3184; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht N-p-Tolyl-naphthionsäure (S. 742) (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 515). Beim Erwärmen von naphthionsaurem Natrium mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(4) (S. 778) (BAYER & Co., D. R. P. 98546; *C.* **1898** II, 836). Kocht man Naphthionsäure mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und behandelt das Produkt (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit konz. Natronlauge, so entstehen Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure (Syst. No. 2154) und Benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2102) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 4, 19). Naphthionsäure verbindet sich leicht mit Diazoverbindungen zu Azoverbindungen der Konstitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NH_2):C\cdot N:N\cdot R\\ C(SO_3H):CH\end{matrix}\right.$ (WITT, *B.* **19**, 1720). Naphthionsaures Anilin (erhalten aus Naphthionsäure und Anilin in Wasser) gibt in wäßr. Lösung mit Furfurol (Syst. No. 2461) 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-naphthyl-(1)-imino]-pentanon-(2) (S. 742) (SCHIFF, *A.* **239**, 362; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824).

Naphthionsäure findet Verwendung zur Darstellung vieler Azofarbstoffe z. B. von Echtrot A (*Schultz, Tab.* No. 161), Azorubin (*Schultz, Tab.* No. 163), Bordeaux (*Schultz, Tab.* No. 168), Brillantponceau 4 R (*Schultz, Tab.* No. 169), Chromotrop 8 B (*Schultz, Tab.* No. 171), Kongorot (*Schultz, Tab.* No. 307), Benzoorange R (*Schultz, Tab.* No. 340), Benzopurpurin 4 B (*Schultz, Tab.* No. 363). Über weitere Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 52, 91, 160, 164, 165, 166, 167, 170, 209, 213, 264, 309, 311, 312, 313, 356, 368, 369, 374, 375, 405, 407, 479, 481, 487, 488. Über Verwendung von Naphthionsäure zur Herstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs Neupatentblau vgl. *Schultz, Tab.* No. 563. — Verwendung von naphthionsaurem Natrium zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen: POULENC frères, D. R. P. 206343; *C.* **1909** I, 963.

Quantitative Bestimmung der Naphthionsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Kaliumbromat in Gegenwart von Kaliumbromid: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. Bestimmung mittels Methylenblaus: VAUBEL, BARTELT, *C.* **1906** I, 598.

Salze. $NaC_{10}H_8O_3NS + 4H_2O$. Ist dimorph (LEHMANN, *Z. Kr.* **12**, 379; MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* **30**, 71). Stabile Form. Krystallisiert aus Wasser in großen Tafeln (WITT, *B.* **19**, 57), aus Alkohol in großen Prismen (PIRIA, *A.* **78**, 41). Monoklin prismatisch (PIRIA, GRÜNLING, *Z. Kr.* **30**, 71; DUFET, *Z. Kr.* **39**, 308; *C.* **1902** I, 1398; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 407). Labile Form. Blättchen (aus heißer übersättigter Lösung) (WITT; L.). Rhombisch (M., R., *Z. Kr.* **30**, 72; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 408). Geht in Gegenwart der Mutterlauge rasch in die stabile Form über (L.). Naphthionsaures Natrium ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). Verliert bei 80° $3^1/_2$ Mol. Wasser, wird bei ca. 130° wasserfrei (PIRIA). Ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich; ist in wäßrigen und alkoholischen Ätzalkalilösungen schwer löslich (PIRIA). — $KC_{10}H_8O_3NS$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PIRIA). — $AgC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in warmem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten (PIRIA). — $AgC_{10}H_8O_3NS + 2NH_3 + H_2O$. Körnige Krystalle (PIRIA). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Scheidet sich, wenn man das aus Naphthionsäure und Magnesiumcarbonat in Wasser erhaltene rohe Magnesiumsalz aus heißer konzentrierter Lösung umkrystallisiert, in Prismen ab (PIRIA). Zieht an der Luft Wasser an. — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 10H_2O$. Scheidet sich krystallinisch ab, wenn man eine kalte gesättigte Lösung des rohen Magnesiumsalzes an der Luft oder im Vakuum verdunsten läßt (PIRIA). Monoklin prismatisch (P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 408). Ist an der Luft beständig; verliert das Krystallwasser teilweise bei 100°, vollständig bei 150° (P.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (PIRIA). Monoklin prismatisch (P.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**,

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

408). Verliert bei 100° $3^1/_2$ Wasser, wird bei etwa 140° wasserfrei; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (P.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Blätter (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1368). — $Ce_2(C_{10}H_8O_3NS)_6 + 32H_2O$. Gelbe Platten (MORGAN, CAHEN, *Soc.* 91, 477). — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (PIRIA). — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Blätter (SCHM., SCHAAL).

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 167) mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Phosphor (CLEVE, *B.* 23, 961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Sehr schwer lösliche Nadeln.

4-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Methyl-naphthionsäure $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) mit Methylaminsulfitlösung und Methylaminlösung im Autoklaven auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; *C.* 1901 II, 74). — Krystalle.

4-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N.N-Dimethyl-naphthionsäure $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Methylalkohol auf Naphthionsäure bei ca. 100° in Gegenwart von Natronlauge (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 977). — Quadratische Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure.

4-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Phenyl-naphthionsäure $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht beim viertelstündigen Erhitzen von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 272) mit Anilin zum Sieden (WITT, SCHNEIDER, *B.* 34, 3184). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin neben farbigen Produkten (W., SCH.; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Krystalle (W., SCH.).

4-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-p-Tolyl-naphthionsäure $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen der Lösung von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) in überschüssigem p-Toluidin zum Sieden (W., SCH., *B.* 34, 3185). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). — Rechteckige Tafeln (aus Wasser). F: 194° (W., SCH.). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

4-Benzylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzyl-naphthionsäure $C_{17}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthionsäure und Benzylchlorid in Sodalösung auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 255). — Büschelige Krystalle (aus verd. Schwefelsäure) oder Nädelchen (aus Wasser). — Gibt bei längerem Kochen mit überschüssigem Disulfit Benzylamin. — Natriumsalz. Nadeln.

Verbindung aus Naphthionsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_{11}H_{11}O_6NS_2 = (HO_3S)CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 10-stdg. Rühren von naphthionsaurem Natrium und Formaldehyd-Natriumdisulfit-Lösung bei 60° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* 39, 2807). — $Na_2C_{11}H_9O_6NS_2$ („methyl-α-naphthylamin-p.ω-disulfonsaures Natrium"). Prismen. Läßt sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren. Reagiert mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung unter Bildung von N-Cyanmethyl-naphthionsäure (S. 743).

4-Benzalamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), Benzal-naphthionsäure $C_{17}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 3 g Benzaldehyd, gelöst in dem gleichen Vol. Alkohol, in die warme Lösung von 12 g naphthionsaurem Natrium in 60 ccm Wasser (ERDMANN, *A.* 247, 325; CAHN, LANGE, *B.* 20, 2002). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein; das Natriumsalz wird beim Übergießen mit Salzsäure unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt (E.). Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und naphthionsaures Natrium (E.; CA., LA.). — $NaC_{17}H_{12}O_3NS + H_2O$. Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol (E.).

1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-naphthyl-(1)-imino]-pentanon-(2) $C_{21}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ oder $C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ bezw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung in Bd. XII,

S. 211, Zeile 14 v. u.). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 3824. — *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Naphthionsäure mit 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) (SCHIFF, *A.* **239**, 362). — Fuchsinartig aussehende Substanz; enthält 1 H_2O (SCH.).

4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Acetyl-naphthionsäure $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Mischen von trocknem naphthionsaurem Natrium mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid (SCHROETER, *B.* **39**, 1564); es entsteht auch beim Eintragen von 780 g naphthionsaurem Natrium, gelöst in 500 ccm heißem Wasser, in 360 g auf 50° erwärmtes Essigsäureanhydrid (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 219). — Nädelchen. Die aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällte Säure scheint ½ Mol. Krystallwasser zu enthalten (SCHR., *B.* **39**, 1564). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; schwer löslich in konz. Salzsäure (SCHR., *B.* **39**, 1564). — Wird beim Kochen mit Wasser verseift (SCHR., *B.* **39**, 1564). Gibt mit Salpeterschwefelsäure N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 744) (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 451; B., U.). Vereinigt sich mit Diazoniumsalzen zu Diazoaminoverbindungen $R\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SCHR., Privatmitteilung). — $NaC_{12}H_{10}O_4NS$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer oder unlöslich in Alkohol und Äther (SCHR., *B.* **39**, 1564).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Acetyl-naphthionsäure-chlorid und Natriumalkoholat (SCHR., *B.* **39**, 1565). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°.

Chlorid $C_{12}H_{10}O_3NClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus trocknem N-acetylnaphthionsaurem Natrium beim Verreiben mit PCl_5 (SCHR., *B.* **39**, 1564). — Krystalle (aus Essigester). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Amid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthionsäureamid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* **23**, 961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°.

Anilid $C_{18}H_{16}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-Acetyl-naphthionsäure-chlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin (SCHROETER, *B.* **39**, 1565). — Blättchen (aus Alkohol). F: 231°.

4-Benzamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzoyl-naphthionsäure $C_{17}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus naphthionsaurem Natrium beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid (SCHR., *B.* **39**, 1566). — $NaC_{17}H_{12}O_4NS$. Krystalle (aus Wasser).

N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)], N.N'-Carbonyl-dinaphthionsäure, N.N'-Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_7N_2S_2 = CO(NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H)_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen (Bd. III, S. 13) in eine Lösung von naphthionsaurem Natrium in wäßr. Soda (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 406; B., UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 215). — Löslich in Wasser (B., SCHM.). Wird durch Salzsäure und warmer konzentrierter Natronlauge leicht, durch verd. Essigsäure erst bei längerem Stehen unter Rückbildung der Naphthionsäure verseift (B., U.). — $Na_2C_{21}H_{14}O_7N_2S_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (B., SCHM.).

4-[Cyanmethyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Cyanmethyl-naphthionsäure, N-[4-Sulfo-naphthyl-(1)]-glycin-nitril $C_{12}H_{10}O_3N_2S = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Kaliumcyanid in Wasser auf die aus naphthionsaurem Natrium und Formaldehyd-Natriumdisulfit-Lösung erhältliche Verbindung $Na_2C_{11}H_9O_6NS_2$ (S. 742) bei 60° und schließlich bei 100° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* **39**, 2807). — Die freie Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak. — $NaC_{12}H_9O_3N_2S$. Tafeln (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt bei 258° unter Bräunung.

4-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthionsäure $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von naphthionsaurem Natrium mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schwer lösliche Blättchen. Sintert bei 200° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

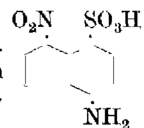
4-[3-Sulfo-benzalamino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[3-Sulfo-benzal]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[3-Sulfo-benzal]-naphthionsäure $C_{17}H_{13}O_6NS_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) und naphthionsaurem Natrium in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (KAFKA, *B.* **24**, 793). — $Na_2C_{17}H_{11}O_6NS_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

4-[2.4-Diamino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2.4-Diamino-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[2.4-Diamino-phenyl]-naphthionsäure $C_{16}H_{15}O_3N_3S = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und naphthionsaures Natrium in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat kocht, die dabei erhaltene (nicht näher beschriebene) Dinitrophenyl-naphthionsäure reduziert und die entstandene Aminosäure in Sodalösung löst (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* **1905** II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I. — Natriumsalz. Krystalle.

4-Benzolsulfamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure $C_{16}H_{13}O_5NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus naphthionsaurem Natrium, Benzolsulfochlorid und Natronlauge (SCHROETER, *B.* **39**, 1566). — Nädelchen. — Läßt sich mit der Diazoverbindung aus 4-Nitroanilin zu einer Azoverbindung kuppeln, bei der Einw. anderer Diazoverbindungen entstehen dagegen keine Azo-, sondern Diazoamino-verbindungen $R \cdot N{:}N \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). — $NaC_{16}H_{12}O_5NS_2$. Blättchen (aus Alkohol) (SCHR., *B.* **39**, 1566).

Chlorid $C_{16}H_{12}O_4NClS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure und Phosphorpentachlorid (SCHR., *B.* **39**, 1567). — Krystalle (aus Benzol). F: 171°.



8-Nitro-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des N-Acetylderivates (s. u.) mit verd. Kalilauge (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 452). — Nadeln.

8-Nitro-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_6N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N-acetyl-naphthionsaures Natrium (S. 743) (N., Z., *B.* **22**, 451; vgl. BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 221). — Grünlichgelbe Krystalle. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Essigsäure, Schwefelsäure und 5-Nitronaphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1260) (N., Z.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei 30° N^1-Acetyl-naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) (S. 755) (B., U.). — $NH_4C_{12}H_9O_6N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (N., Z.).

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

SO3H

H2N

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5), *α*-Naphthylaminsulfonsäure L, Laurentsche Säure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160) mit 25%igem Ammoniak auf 200—210° (OEHLER, D. R. P. 72336; *Frdl.* **3**, 435). Durch Nitrierung von Naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 155), Reduktion des dabei erhaltenen Gemisches von Nitro-naphthalin-sulfonsäuren und Abtrennung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) aus dem Gemisch der Naphthylaminsulfonsäuren auf Grund der Leichtlöslichkeit ihres Natriumsalzes (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 393). Durch Kochen von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1367; CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 24; *B.* **10**, 1722; *Bl.* [2] **24**, 511; vgl. LAURENT, *J.* **1850**, 508). Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Eisen und Essigsäure (ERDMANN, *A.* **275**, 265). Bei längerem Erhitzen von *α*-Naphthylamin mit konz. Schwefelsäure auf 125—130°, neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758) und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) (ERDM., *A.* **275**, 193, 200, 204, 221). Neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) bei vorsichtigem Erwärmen von *α*-Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* **7**, 1368; vgl. WITT, *B.* **19**, 581). Beim Eintragen von salzsaurem *α*-Naphthylamin in rauchende Schwefelsäure (20—25% SO_3) unter Eiskühlung (WITT, *B.* **19**, 578; MAUZELIUS, *B.* **20**, 3401) neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (SCHULTZ, *B.* **20**, 3161). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) wird erhalten, wenn man *α*-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) unter Vermeidung starker Erwärmung einträgt, die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und kocht (LANGE, *B.* **20**, 2940); als Nebenprodukt tritt Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) in geringer Menge auf (SCHULTZ, *B.* **20**, 3161). — *Darst.* Man erhitzt 400 g *α*-Naphthylamin mit 2 kg konz. Schwefelsäure 22 Stunden auf 125—130°; man gießt die Lösung nach dem Erkalten in 16 l Wasser, neutralisiert mit Kalkmilch, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockne ein; den trocknen Rückstand behandelt man mit kaltem absolutem Alkohol und kocht den ungelöst bleibenden Anteil wiederholt mit absol. Alkohol aus; hierbei löst sich das Calciumsalz der Naphthyl-

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

amin-(1)-sulfonsäure-(5); den in absol. Alkohol unlöslichen Anteil behandelt man mit kaltem Methylalkohol, wobei das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) in Lösung geht und das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) ungelöst bleibt (ERDMANN, *A.* **275**, 200, 204, 205). Zur Darstellung einer ganz einheitlichen Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) geht man zweckmäßig von dem leicht rein zu erhaltenden Calciumsalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) aus; man erwärmt 16 g dieses Salzes mit 40 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser, trägt in die dünnflüssige Masse 17 g Zinkstaub ein, kocht schließlich auf, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um (ERDM., *A.* **275**, 264).

Nadeln mit 1 H_2O (SCHM., SCHA.; ERDM., *A.* **275**, 265). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber bei 110° (ERDM.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1255,2 Cal. (ERDM., *A.* **275**, 265). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,4 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 625). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 168. — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) wird von Natriumamalgam in α-Naphthylamin und Schwefeldioxyd zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Ätznatron entsteht 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 49448; *Frdl.* **2**, 280). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Salzsäure unter Druck entsteht α-Naphthylamin (SCHULTZ, *B.* **20**, 3162). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Schwefelsäure (2 Vol. destillierte Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) auf 200° wird α-Naphthylamin nur spurenweise gebildet (ERDMANN, *A.* **275**, 198). Leitet man bei 180—190° überhitzten Wasserdampf durch ein Gemisch von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und Schwefelsäure (2 Vol. destillierte Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser), so tritt langsam Spaltung in α-Naphthylamin und Schwefelsäure ein (ERDMANN, *A.* **275**, 198). Erhitzt man Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5), gelöst in Schwefelsäuremonohydrat, mit rauchender Schwefelsäure (63% Anhydridgehalt) erst 8 Stunden auf 90°, dann 30 Stunden auf 120°, so entsteht Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) (S. 800) (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; *Frdl.* **8**, 1360). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in alkoh. Suspension entsteht die entsprechende Diazo-naphthalin-sulfonsäure $C_{10}H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (CLEVE, *Öf. Sv.* **1875**, Nr. 9, S. 27; *Bl.* [2] **24**, 512). Diese wird auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuß vorhanden sein muß (ERDM., *A.* **247**, 331). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure von 45° Bé bei 0—10° 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) (BAYER & Co., D. R. P. 133951; *C.* **1902** II, 867). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol in Gegenwart von Natronlauge im Bombenrohr auf 100—110° N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 978, 982). Die Salze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) geben in wäßriger bezw. alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd die Salze der N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (ERDM., *A.* **247**, 326; **275**, 203). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) entsteht das Natriumsalz der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (SCHROETER, *B.* **39**, 1565). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlorbenzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115—120° entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° bis 140° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in verd. Schwefelsäure auf ca. 80° entsteht 1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(5) (S. 778) (BAYER & Co., D. R. P. 97286, 98546; *C.* **1898** II, 568, 836). Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und Erhitzen des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man die Benzocarbazolsulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3378) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 5, 25). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2187) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 52).

NH

HO_3S

Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Echtrot A (*Schultz, Tab.* No. 161); vgl. weiter *Schultz, Tab.* No. 162, 265, 308, 364, 480; Soc. St. Denis, D. R. P. 45787; *Frdl.* **2**, 310; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 58505; *Frdl.* **3**, 694; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 66888, 67240; *Frdl.* **3**, 791, 793. Über Verwendung von

Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) zur Herstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs Neupatentblau vgl. *Schultz, Tab.* No. 563.

Lösungen der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und ihrer Salze nehmen auf Zusatz von Bromwasser (1 Tropfen) eine intensiv violette Färbung an, die rasch durch rotviolett in kirschrot übergeht und dann ganz verblaßt (KOHNER, *J. pr.* [2] **61**, 229).

Salze. Die Lösungen der Salze zeigen eine grünliche Fluorescenz (CLEVE). — $NaC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Blättchen (CL.). Leicht löslich in Wasser (CL.), löslich in Alkohol (OEHLER). — $KC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Leicht lösliche Nadeln oder Prismen (MAUZELIUS). — $AgC_{10}H_8O_3NS$. Krystallinisch (ERDM., *A.* **247**, 317). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL.; M.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 9H_2O$. Tafeln (CL.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (M.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6H_2O$. Sehr leicht lösliche Prismen (CL.; M.). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 9H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4H_2O$. Warzen (CL.).

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht neben Bis-[5-amino-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. XIII, S. 671) bei sechsstündigem gelindem Sieden von 5 g 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 168) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor (EKBOM, *B.* **23**, 1118). — Täfelchen (aus warmem Alkohol). F: 259—260°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Schuppen oder Nadeln. — Hydrojodid. Nadeln. Löslich in Alkohol. — $(C_{10}H_{10}O_2N_2S)_2 + H_2SO_4$. Nadeln.

5-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) mit ca. 95%iger Schwefelsäure auf 130°, neben einer nicht näher charakterisierten, in Wasser leicht löslichen isomeren Sulfonsäure (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 976; vgl. FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* **21**, 3128; KALLE & Co., D. R. P. 90274; *Frdl.* **4**, 603). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Methyljodid, Methylalkohol und NaOH im Bombenrohr auf 100—110° (FU., *B.* **35**, 978). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (FU.). Fluoresciert in wäßr. Lösung grün (FU.). — Liefert bei der Kalischmelze 5-Dimethylamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) (FU.). Überführung in eine leicht lösliche Disulfonsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure: K. & Co.

5-Diäthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol in Gegenwart von Natronlauge im Einschmelzrohre auf 130° (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 982). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in konz. Salzsäure und verd. Alkalien.

5-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit 2—4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). — Sehr wenig löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

5-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

5-Benzalamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt eine Lösung des Natriumsalzes oder besser des Calciumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Benzaldehyd (ERDMANN, *A.* **247**, 326; **275**, 203). — $NaC_{17}H_{12}O_3NS + 2H_2O$. Blättchen (aus 96%igem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser. — Calciumsalz. Nadeln oder Prismen. Unlöslich in absol. Alkohol und kaltem Wasser, löslich in verd. Alkohol.

5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht bei 8-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum Sieden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69555; *Frdl.* **3**, 433). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln des trocknen Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)

sulfonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCHROETER, *B.* **39**, 1565). Man trägt 1 Tl. α-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) gemischt mit dem gleichen Gewicht Glaubersalz, in 5 Tle. rauchende Schwefelsäure (23% SO_3) bei 0—5° ein, läßt 5 Stdn. stehen und gießt auf Eis (B. A. S. F.; vgl. LANGE, *B.* **20**, 2940). — Krystallinisches Pulver mit 4 H_2O; sehr leicht löslich in Wasser; wird beim Kochen mit Wasser und verd. Säuren verseift (B. A. S. F.). Läßt sich durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) und Verseifung des Reaktionsprodukts mit siedenden verdünnten Säuren in Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) überführen (B. A. S. F.). Vereinigt sich mit Diazoniumsalzen zu Diazoaminoverbindungen $R\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). — $NaC_{12}H_{10}O_4NS$ (SCHR.).

Amid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Bei gelindem Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)-amid mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (EKBOM, *B.* **23**, 1120). — F: 231—232°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5-Diacetylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid, [N.N-Diacetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)]-amid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)-amid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EKBOM, *B.* **23**, 1120). — Schuppen (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Alkohol.

5-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser.

4-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 187). Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1256) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 112778; *C.* **1900** II, 511). Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes der Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) mit wäßr. Natriumnitrit, gießt bei 0° in Salzsäure und behandelt die abfiltrierte Aziminonaphthalinsulfonsäure (Syst. No. 3947) mit konz. Salzsäure und Kupferpaste bei 30—50° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; *C.* **1904** I, 132). — Sehr schwer lösliche Nadeln (CL.). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätzalkalien 8-Amino-napthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. A. S. F.). — $NaC_{10}H_7O_3NClS + H_2O$. In Wasser ziemlich lösliche Krystalle (CL.).

SO_3H / H_2N / Cl

6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 177). — Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $NaC_{10}H_7O_3NClS + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich. — $KC_{10}H_7O_3NClS + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich. — $Ca(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich. — $Ba(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich.

SO_3H / Cl / H_2N

Bis-[2-nitro-5-sulfo-naphthyl-(1)]-amin, 2.2'-Dinitro-[di-naphthyl-(1)-amin]-disulfonsäure-(5.5') $C_{20}H_{13}O_{10}N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Mononatriumsalz wird erhalten durch Einw. von Schwefelammonium auf das Natriumsalz der 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) und nachfolgenden Zusatz von Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 332; *Ch. Z.* **17**, 758). — $NaC_{20}H_{12}O_{10}N_3S_2 + 4H_2O$. Goldgelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

HO_3S / SO_3H / $\cdot NO_2$ / NH / $O_2N\cdot$

8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure von 45° Bé bei 0—10° (BAYER & Co., D. R. P. 133951; *C.* **1902** II, 867). — Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 133951). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 119662; *C.* **1901** I, 979; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151042; *C.* **1904** I, 1382.

O_2N / SO_3H / H_2N

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5), β-Naphthylamin-γ-monosulfonsäure, Dahlsche β-Naphthylaminmonosulfonsäure III $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 141, 188; *B.* **24** Ref., 656. — *B.* Bei mehrtägigem Verrühren von schwefelsaurem β-Naphthylamin mit überschüssiger Schwefelsäure von 66° Bé in ca. 55% Ausbeute, neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) (DAHL & Co., D. R. P. 32276; *Frdl.* 1, 425; ERDMANN, *A.* **275**, 277). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3—3½ Tln. Schwefelsäure von 66° Bé auf 100—105° in ca. 40% Ausbeute; daneben werden erhalten 50% Naphthyl-amin-(2)-sulfonsäure-(8), 5% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und 5% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) (GREEN, *Soc.* **55**, 35; *B.* **22**, 722; vgl. D. & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* **1**, 421). Bei kurzem Erwärmen von β-Naphthylamin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 70—80° in ca. 68—70% Ausbeute; daneben werden erhalten ca. 30% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) und Spuren der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (D. & Co., D. R. P. 29084, 32271; *Frdl.* 1, 423, 424). Man läßt auf β-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1284) konz. Schwefelsäure bei 20—30° einwirken, verdünnt nach beendeter Sulfurierung mit Wasser und kocht (KINZELBERGER & Co., Patentanmeldung K. 5732 [1887]; *Frdl.* **1**, 431).

SO_3H / H_2N (Strukturformel)

Trennung der bei der Sulfurierung von β-Naphthylamin durch konz. Schwefelsäure entstehenden Naphthylaminsulfonsäuren. Man führt die bei der Sulfurierung von β-Naphthylamin erhaltenen Naphthylaminsulfonsäuren in die Natriumsalze über und kocht das Gemisch der Salze 1 Stde. mit dem 6—7-fachen Gewicht 90%igen Alkohols; hierbei bleibt das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) ungelöst. Man filtriert das Salz ab, dampft die Mutterlauge ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt mit Salzsäure. Die ausgefällten Säuren neutralisiert man mit Barytwasser und läßt krystallisieren. Es scheidet sich ein Gemisch der Bariumsalze der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) aus, gelöst bleibt das Bariumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5), aus dem man durch Salzsäure die freie Säure erhält. Das aus dem Gemisch der schwer löslichen Bariumsalze gewonnene Gemisch der freien Säuren wird durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren aus warmem Wasser (vgl. SCHULTZ, *B.* **20**, 3159) zerlegt, in welchem die Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) leichter löslich ist als die Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (GREEN, *Soc.* **55**, 35).

Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) wird beim Umkrystallisieren aus Wasser (DAHL & Co., D. R. P. 29084) oder beim Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure (GREEN, *Soc.* **55**, 35) in Tafeln erhalten. 1 Tl. löst sich in 3025 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *C.* **1928** I, 1288); fast unlöslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084; FORSLING, *B.* **20**, 2103). Die wäßrigen bezw. alkoholischen Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren rotblau (D. & Co., D. R. P. 29084). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,4 \times 10^{-5}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 630). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 170. — Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam β-Naphthylamin und Schwefeldioxyd (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf eine alkoh. Suspension von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure (FORSLING, *B.* **20**, 2105). Diese entsteht auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure, wobei die salpetrige Säure stets in einem kleinen Überschuß sein muß (ERDMANN, *A.* **275**, 279). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit Natriumdisulfit in großer Menge [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(5.5′) (S. 750) neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) (BUCHERER, STOHMANN, *J. pr.* [2] **71**, 441). Trägt man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) in 3 Tle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé ein und hält die Temperatur des Gemisches 1½ Stde. auf dieser Höhe, so werden Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) erhalten (WEINBERG, *B.* **20**, 3354). Bei der Sulfurierung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur entstehen Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) und wenig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163; *B.* **24** Ref., 716). Sulfuriert man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) zunächst in der Kälte und dann bei Wasserbadtemperatur, so erhält man als Endprodukt Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* **4**, 578). Überführung der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) in ein N-Benzyl-derivat: BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* 1, 434. Das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) gibt in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd das Natriumsalz der N-Benzal-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (ERD., *A.* **275**, 278). Erhitzt man das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung

in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115—120°, so entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (s. u. und S. 750) (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (B. & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 175; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120322; *C.* **1901** I, 1131. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483. — Quantitative Bestimmung in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Kaliumbromat in Gegenwart von Kaliumbromid: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — Ammoniumsalz. Sehr leicht lösliche Tafeln (GREEN). — $NaC_{10}H_8O_3NS + 5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Äußerst leicht löslich in Wasser (FORSLING, *B.* **20**, 2104; ERDMANN, *A.* **275**, 278), löslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084). — $KC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Rhomboederartige Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser (F.). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Krystalle (F.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 11H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in 11 Tln. kalten Wassers (F.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Äußerst leicht löslich in Wasser (F.).

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-6-nitronaphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 170) mit Jodwasserstoff-Eisessig und Phosphor (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 331). — Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

6-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Sulfurierung von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit schwach rauchender Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* **4**, 1001). — Schwer löslich. Bildet ein in Alkohol sehr leicht lösliches Natriumsalz. Gibt bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 100—120° N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783).

6-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) bei allmählichem Eintragen von 10 Tln. Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) in 40 Tle. Schwefelsäuremonohydrat; man läßt 2 Tage lang stehen und gießt in 160 Tle. Wasser; das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge der beiden Säuren wird mit 300 Tln. Wasser und wenig überschüssigem Ammoniak gekocht und heiß filtriert; beim Erkalten krystallisiert das Salz der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) aus (Clayton Aniline Co., D. R. P. 53649; *Frdl.* **2**, 266; LESSER, *B.* **27**, 2364). Entsteht auch beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). — Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.). — Salze: Clayton Aniline Co. Ammoniumsalz. Platten. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,42 Tle. trocknes Salz. — Kaliumsalz. Nadeln. Löslich in Wasser. — $NaC_{16}H_{12}O_3NS$. Nadeln. 100 Tle. einer bei 100° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 19 Tle. trocknes Salz.

6-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Neben N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat auf o-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Clayton Aniline Co., D. R. P. 57370; *Frdl.* **3**, 512; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Cl. A. Co.). — Natriumsalz. Platten. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 2,2 Tle. Salz (Cl. A. Co.). — Calciumsalz. Blättchen. Fast unlöslich in heißem Wasser (Cl. A. Co.).

6-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 515). — Fast unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. In Wasser etwas löslich.

6-Benzalamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Benzaldehyd in die warme wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (ERDMANN, *A.* **275**, 278). — $NaC_{17}H_{12}O_3NS + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln oder Blätter.

6-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Das

saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen unter Druck auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schwer lösliche Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 280°.

Bis-[5-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(5.5') $C_{20}H_{15}O_6NS_2 = HN(C_{10}H_6 \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Natriumdisulfit, neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) (BUCHERER, STOHMANN, *J. pr.* [2] **71**, 441). — Leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 333). Beim Eintragen von einem Teil salzsaurem 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) in 3—4 Tle. abgekühlte rauchende Schwefelsäure (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 109). Entsteht fast als einziges Produkt, wenn salzsaures 1-Chlor-naphthylamin-(2) 6 Stdn. mit 4 Tln. einer 2% SO_3 enthaltenden Schwefelsäure auf 70° erhitzt wird (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 141, 188; *B.* **24** Ref., 655). Beim Kochen der N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (s. u.) mit Salzsäure (H., *Öf. Sv.* **1889**, 121). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. **145906**, **148881**; *C.* **1903** II, 1099; **1904** I, 619. — Salze: H. $NH_4C_{10}H_7O_3NClS + H_2O$. Blätter. — $NaC_{10}H_7O_3NClS + 1^1/_2(?)H_2O$. Äußerst leicht lösliche krystallinische Masse. — $KC_{10}H_7O_3NClS + ^1/_2H_2O$. Tafeln oder Schuppen. — $Ca(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisiert auch mit $3^1/_2H_2O$ in Tafeln. — $Ba(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $Zn(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + 7H_2O$. Tafeln oder Nadeln. — $Pb(C_{10}H_7O_3NClS)_2$. Nadeln.

(Formel: SO_3H, H_2N, Cl)

5-Chlor-6-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_{10}O_4NClS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und rauchender Schwefelsäure (HELLSTRÖM, *Öf. Sv.* **1889**, 117). — Nadeln mit $2H_2O$. Verliert bei 100° nur $1H_2O$, den Rest oberhalb 160°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5). — $NaC_{12}H_9O_4NClS + 2H_2O$. Äußerst leicht lösliche Blättchen. — $KC_{12}H_9O_4NClS + H_2O$. Schuppen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich. — $Mg(C_{12}H_9O_4NClS)_2 + 9(?)H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca(C_{12}H_9O_4NClS)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder vierseitige Krystalle. Ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{12}H_9O_4NClS)_2 + 4H_2O$. Wenig lösliche Blättchen. — $Zn(C_{12}H_9O_4NClS)_2 + 10(?)H_2O$. Äußerst leicht lösliche Nadeln.

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8), β-**Naphthylamin-α-monosulfonsäure, Dahlsche β-Naphthylaminmonosulfonsäure I** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 12-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) mit Ammoniak auf 200—250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416; vgl. auch BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1427). Entsteht schon bei weit niedrigerer Temperatur beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Ammoniumsulfitlösung und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 358). Weitere Bildungen s. bei Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748). — Prismen (aus Wasser) oder Nädelchen. 1 Tl. löst sich in 1680 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *C.* **1928** I, 1288); fast unlöslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* **1**, 421; FORSLING, *B.* **20**, 2100). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (D. & Co.; Fo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,22 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 631). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam β-Naphthylamin und Schwefeldioxyd (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) in alkoh. Suspension entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure $C_{10}H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (Fo.). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) gibt in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,47—1,51) unter Kühlung (IMMERHEISER, D. R. P. 57023; *Frdl.* **3**, 511; FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3033) oder besser mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrat in einer Kältemischung (JACCHIA, *A.* **323**, 119) 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 752). Kocht man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit viel wäßr. Natriumdisulfitlösung, behandelt mit Alkali und säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, so erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 115335; *C.* **1901** II, 1136). Trägt

(Formel: SO_3H, H_2N)

man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) in 3 Tle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé ein und hält das Reaktionsgemisch $1^1/_2$ Stdn. auf dieser Temperatur, so werden Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) erhalten (WEINBERG, *B.* **20**, 3354). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) läßt sich durch Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat bei 50—60° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Kalilauge in N.N-Dimethyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (s. u.) überführen (SMITH, *Soc.* **89**, 1507). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Bei der Einw. von Diazoverbindungen auf Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) bilden sich keine Azo- sondern Diazoaminoverbindungen $R\cdot N:N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SMITH, *Soc.* **89**, 1507; vgl. WITT, *B.* **21**, 3483; ERDMANN, *A.* **275**, 281; NOELTING, BIANCHI, *C.* **1898** II, 1049); nur bei der Kuppelung mit p-Nitro-diazobenzol in saurer Lösung bildet sich die entsprechende Azoverbindung (NOE., BI.). — Über Verwendung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 175; MERZ, D. R. P. 213499; *C.* **1909** II, 1026. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483. — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Blättchen (aus Wasser) (FORSLING, *B.* **20**, 2101). Unlöslich in Alkohol (ERDMANN, *A.* **275**, 280). — $KC_{10}H_8O_3NS + {}^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln (F.). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Warzen (aus Wasser). Äußerst leicht löslich in Wasser (F.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Tafeln. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in ca. 11 Tln. kalten Wassers (F.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4 H_2O$. Säulen. 1 Tl. löst sich in ca. 23 Tln. kalten Wassers (F.). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Säulen (F.).

7-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit wäßr. Natriumhydroxyd auf 50—60° und versetzt die Lösung langsam mit überschüssigem Dimethylsulfat; das gereinigte Reaktionsprodukt wird 5 Stdn. mit konz. Kalilauge erwärmt (SMITH, *Soc.* **89**, 1507). — Nadeln (aus Wasser). F: 244°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. 100 g Wasser von 25° lösen 3,47 g der Säure (VELEY, *Soc.* **91**, 172). Die Lösungen fluorescieren blau (S.). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: V., *Soc.* **91**, 171. — Reagiert nicht mit Diazoniumsalzen (S.). — $KC_{12}H_{12}O_3NS$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.).

7-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) beim allmählichen Eintragen von 10 Tln. Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) in 40 Tle. Schwefelsäuremonohydrat (Clayton Aniline Co., D. R. P. 53649; *Frdl.* **2**, 266; LESSER, *B.* **27**, 2364). Entsteht auch beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung und Anilin (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). — Nadeln (B., St.). — Ammoniumsalz. Nadeln. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 53,9 Tle. trocknes Salz (Cl. A. Co). — Natriumsalze. $NaC_{16}H_{12}O_3NS + 2 H_2O$. Blättchen (L.). — $NaC_{16}H_{12}O_3NS + 3 H_2O$. Platten. 100 Tle. einer bei 104° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 48,3 Tle. trocknes Salz; die alkoh. Lösung fluoresciert blau (Cl. A. Co.). — Kaliumsalz. Platten. Löslich in Wasser (Cl. A. Co.). — Calciumsalz. Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser (Cl. A. Co.).

7-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Neben der N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf o-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Clayton Aniline Co., D. R. P. 57370; *Frdl.* **3**, 512). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 2,09 Tle. — Calcium- und Bariumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

7-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) mit Natriumdisulfitlösung und p-Toluidin (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 515). — Krystalle. Löslich in 14 Tln. kochendem Wasser (BU., ST.). — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser (B. & Co.).

7-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{13}O_4NS = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Natriumdisulfitlösung und 4-Amino-phenol (Bd. XIII,

S. 427) (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 15 Tln. kochenden Wassers.

7-p-Phenetidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthoxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{18}H_{17}O_4NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Natriumdisulfitlösung und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (B., ST., *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 40 Tln. kochendem, in 100 Tln. kaltem Wasser.

3-Nitro-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8), gelöst in konz. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3033; vgl. IMMERHEISER, D. R. P. 57023; *Frdl.* **3**, 511). — *Darst.* Man löst 500 g Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) unter Umrühren in 10 kg konz. Schwefelsäure, trägt in die auf 0° bis —6° abgekühlte Lösung in kleinen Portionen 222 g Kaliumnitrat ein und gießt nach 12-stdg. Stehen auf Eis (JACCHIA, *A.* **323**, 119). — Leicht gelblich gefärbtes amorphes Pulver. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Naphthylendiamin-(2.6)-sulfonsäure-(4) (S. 754) (J., *A.* **323**, 130). Läßt sich durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in Nitrodiazonaphthalinsulfonsäure $C_{10}H_5O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) überführen (J.). — $NH_4C_{10}H_7O_5N_2S$. Dunkelrote Prismen; verändert sich nicht beim Erhitzen auf 150° (J.). — $Ba(C_{10}H_7O_5N_2S)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Morgenrote Krystalle (J.).

[Formel: SO_3H; $H_2N\cdot$; $\cdot NO_2$]

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8), α-Naphthylaminmonosulfonsäure S, Schöllkopfsche α-Naphthylaminmonosulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$, Formel I. *B.* Durch Nitrierung von Naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 155), Reduktion des dabei erhaltenen Gemisches von Nitro-naphthalin-sulfonsäuren und Abtrennung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) aus dem Gemisch der Naphthylaminsulfonsäuren auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 393). Beim Reduzieren von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 168) mit Eisenpulver und Eisessig (ERDMANN, *A.* **275**, 274). Beim Erhitzen von 1 Tl. des neutralen Natriumsalzes der Naphthsultam-disulfonsäure der Formel II (Syst. No. 4333) mit 5 Tln. 20%iger Salzsäure auf 140—150° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2140). — Nadeln mit $1H_2O$; verliert das Krystallwasser bei 130° (ER., *A.* **275**, 274). 1 Tl. löst sich in 4800 Tln. Wasser von 21° und in 238 Tln. siedendem Wasser; löslich in Eisessig (ER., *A.* **247**, 320). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1254,4 Cal. (ER., *A.* **275**, 275), 1257,4 Cal. (ER., *A.* **275**, 276). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,02 \times 10^{-5}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 627). Die kaltgesättigte wäßrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt; ein Tropfen Goldchlorid bewirkt eine rote, dann violette Färbung und Fluorescenz der Lösung (ER., *A.* **247**, 322). — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) wird von Natriumamalgam in α-Naphthylamin und Schwefeldioxyd übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Beim 8—10-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Wasser im Autoklaven bei 180—220° entsteht das Ammoniumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 275) (Höchster Farbw., D. R. P. 74644; *Frdl.* **3**, 423). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Salzsäure unter Druck (SCHULTZ, *B.* **20**, 3162) oder mit verd. Schwefelsäure auf 180° (ER., *A.* **247**, 328) entsteht α-Naphthylamin. Durch Eintragen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt unter Kühlung und Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade wird Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) gebildet (SCHÖ., D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 393). Trägt man Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in rauchende Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt ein und erwärmt die Lösung bei 80—90°, so wird die Naphthsultam-disulfonsäure der Formel II (Syst. No. 4333) gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 79566, 80668; *Frdl.* **4**, 530, 561). Bei der Diazotierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in mineralsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure (Syst. No. 2202) (ER., *A.* **247**, 331). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit 3 Tln. Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht Naphthsultam (Syst. No. 4197) (DANNERTH, *Am. Soc.* **29**, 1320). Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Ätzalkali entsteht 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55404; *Frdl.* **2**, 281). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunstichig schwarzen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; *C.* **1898** II, 688). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) gibt beim Erhitzen mit Methyljodid, Methyl-

[Formel I: H_2N SO_3H]

[Formel II: $HN—SO_2$; $HO_3S\cdot$; SO_3H]

alkohol und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf etwas über 100° N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 983). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid im Druckkessel auf 90—100° wird N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) erhalten (BAY. & Co., D. R. P. 122066; *C.* **1901** II, 154). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (BAY. & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* **1906** II, 473). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) reagiert nicht mit Benzaldehyd (ER., *A.* **247**, 327). Gibt beim Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (BAY. & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* **3**, 429). — Verwendung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: BAY. & Co., D. R. P. 96083; *C.* **1898** I, 1254; LEONHARDT & Co., D. R. P. 108546; *C.* **1900** I, 1183. — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Tafeln oder Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 1,13 Tle. und bei 100° 2,67 Tle. Salz (ER., *A.* **247**, 323). — $KC_{10}H_8O_3NS$. Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 3,56 Tle. und bei 100° 14,9 Tle. Salz (ER., *A.* **247**, 324).

8-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-naphthsultam (Syst. No. 4197) mit konz. Kalilauge (DANNERTH, *Am. Soc.* **29**, 1322). — Krystalle (aus siedendem Wasser).

8-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Methyljodid, Methylalkohol und Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 100—110° (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 983). — Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — $NaC_{12}H_{12}O_3NS + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 130° wasserfrei.

8-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen der wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid im Autoklaven auf 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 122066; *C.* **1901** II, 154). — Krystalle. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

8-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit 3,5 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Wasser unter Druck auf 140° (KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* **1906** II, 473). Aus dem sauren Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) beim 30-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 180° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158923; *C.* **1905** I, 909). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 70349). — N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Sulfonsäureblau, *Schultz, Tab.* No. 188; über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner *Schultz, Tab*. No. 256, 257, 265; B. & Co., D. R. P. 75571; *Frdl.* **4**, 717; D. R. P. 118655; *C.* **1901** I, 654. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln, die bei Handwärme schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 70349).

8-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit o-Toluidin bei Gegenwart von etwas Benzoesäure auf 180° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 71168; *Frdl.* **3**, 516). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

8-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit überschüssigem p-Toluidin auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 71168; *Frdl.* **3**, 516). Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8), p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin beim 10-stdg. Erhitzen auf 160—170° (B. & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 515). Man löst Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) und überschüssiges p-Toluidin in verd. Salzsäure und erhitzt die klare Lösung unter Druck auf 150° (KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* **1906** II, 473). Aus dem sauren Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) durch 30-stdg. Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Benzoesäure auf 190° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158923; *C.* **1905** I, 909). — Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 71158). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 189; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 75571; *Frdl.* **4**, 717; D. R. P. 122065; *C.* **1901** II, 154. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Blättchen, die bei Handwärme schmelzen; leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 71158).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

8-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* **3**, 429). — Nadeln. Gibt bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure die N-Acetylverbindungen der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) und der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785).

7-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit der theoretischen Menge Ferrosulfat + Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 79; *Ch. Z.* **17**, 398). — Schwer lösliches Krystallpulver.

H_2N SO_3H Cl·

Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).

3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Kongorot (Syst. No. 2187) mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1978). — Nädelchen (aus heißem Wasser). — Mit Natriumamalgam entsteht Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196).

SO_3H ·NH_2 NH_2

3.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(2.6)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 752) durch Reduktion mit Zinnchlorür in saurer Lösung (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3033; JACCHIA, *A.* **323**, 130). — Grauweiße Tafeln. Gibt keine krystallisationsfähigen Salze (J.).

SO_3H H_2N· ·NH_2

4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus α-Nitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure zunächst 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) dar; in das auf 10° abgekühlte Sulfurierungsgemisch läßt man bei 15—20° die nötige Menge Salpeterschwefelsäure einlaufen und gießt nach 24-stdg. Stehen in Salzwasser; nach dem Erkalten scheidet sich der größte Teil der entstandenen 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) ab; diese reduziert man in wäßr. Lösung durch Erwärmen mit Eisenspänen und etwas Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 70019; *Frdl.* **3**, 454). Beim Erhitzen des sauren Sulfats des Naphthylendiamins-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) auf Temperaturen oberhalb 100°, zweckmäßig im Vakuum (BAYER & Co., D. R. P. 216075; *C.* **1909** II, 1950). — Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 70019). — Durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck auf 220—240° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (C. & Co., D. R. P. 75962; *Frdl.* **4**, 548). Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Disulfitlösung und Behandlung des hierbei erhaltenen Produktes mit Alkali wird 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) erhalten (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *C.* **1900** II, 359; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120690; *C.* **1901** I, 1395; BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 73; **70**, 349). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man ebenfalls 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (C. & Co., D. R. P. 73607; *Frdl.* **3**, 455). Beim Versetzen der heißen wäßrigen Suspension von Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) mit Aceton entsteht die Verbindung $HO_3S \cdot C_{10}H_5 < {NH \atop NH} > C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3707) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122475; *Frdl.* **6**, 220). Bei der gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden Einwirkung von Aceton und Disulfit entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (B. A. S. F., D. R. P. 120016; *C.* **1901** I, 1074; BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 349). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 77425; *Frdl.* **4**, 766; D. R. P. 139908; *C.* **1903** I, 797; B. A. S. F., D. R. P. 121228; *C.* **1901** I, 1395. — Sulfat. Nadeln (C. & Co., D. R. P. 70019).

SO_3H H_2N NH_2

4.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.6)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 12-stdg. Erhitzen von 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) mit konz. Ammoniak auf ca. 180° (DAHL & Co., D. R. P. 77157; *Frdl.* **3**, 480; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.*

SO_3H H_2N· NH_2

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

29, 1979). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (D. & Co., D. R. P. 77157). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 65834; *Frdl.* **3**, 736. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit $KBr + KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. Bestimmung mittels Methylenblaus: V., BARTELT, *C.* **1906** I, 598. — Salze: F., K. Die Lösungen der Salze mit Basen fluorescieren stark blauviolett. — Ammoniumsalz. Blättchen. Leicht löslich. — $NaC_{10}H_9O_3N_2S + 1{,}5H_2O$. Tafeln. Schwerer löslich als das Ammoniumsalz. — Bariumsalz. Tafeln. — $2C_{10}H_{10}O_3N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich leicht lösliche gelbe Prismen (aus Wasser).

4.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht zunächst 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 838) mit Disulfitlösung bis zur völligen Überführung in 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) und erhitzt sodann mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 232). Beim Kochen von N^1-Acetyl-naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) mit n-Natronlauge am Rückflußkühler (B., U., *J. pr.* [2] **80**, 225). — Graublaue Blättchen. — Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbad und Kochen des hierbei erhaltenen Produktes mit konz. Natronlauge in 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. **833**) überführen.

[Formel: H_2N, SO_3H, NH_2]

8-Amino-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N^1-Acetyl-naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{12}O_4N_2S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Reduktion von N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 744) mit Zinkstaub und Salzsäure bei 30° (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 223). — Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. — Läßt sich durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung und Kochen des hierbei erhaltenen Produktes mit konz. Natronlauge in 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 838) überführen. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2187) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade (WITT, *B.* **21**, 3486; GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 53). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tief smaragdgrün gefärbt (W.). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam in Gegenwart von SO_2 entsteht Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) (G., SCH.).

[Formel: SO_3H, H_2N, H_2N]

5-Amino-6-anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{14}O_3N_2S = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Man stellt aus N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) und p-Diazobenzolsulfonsäure die Azoverbindung $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$ (Syst. No. 2187) dar und spaltet diese durch Behandlung mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (LESSER, *B.* **27**, 2367). — Flockiger Niederschlag. — $NaC_{16}H_{13}O_3N_2S + H_2O$. Krystallflitter. Leicht löslich in Wasser. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

5.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) mit Ätznatron auf 140—150° und 12—20-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniak und Salmiak auf 175° (KALLE & Co., D. R. P. 94075; *Frdl.* **4**, 601). Bei der Reduktion von 5.7-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit Zinnchlorür und Salzsäure (DANNERTH, *Am. Soc.* **29**, 1327). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K. & Co.).

[Formel: SO_3H, H_2N, H_2N]

8-Anilino-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N^4-Phenyl-N^1-[4-oxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(5) $C_{22}H_{18}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 753) gemeinsam mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und behandelt die violette alkalische Lösung des gebildeten Indophenolfarbstoffs mit Schwefelnatrium (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 162156; *C.* **1905** II, 866). — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkalisulfiden oder -sulfiten ist gelblich und haltbar. Die Lösung

[Formel: $C_6H_5 \cdot NH$, SO_3H, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH$]

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

in Alkalien oxydiert sich an der Luft wieder zu dem violetten Indophenol. Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden auf 120° entsteht ein grüner Schwefelfarbstoff (vgl. dazu *Schultz, Tab.* No. 746).

6.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (1), Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) oder der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 599). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert grün und wird von Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

[Formel: H_2N SO_3H, $H_2N\cdot$]

8 - Äthylamino - 6 - anilino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N¹- Äthyl - N³- phenyl-naphthylendiamin - (1.3) - sulfonsäure - (8) $C_{18}H_{18}O_3N_2S = (C_6H_5\cdot NH)(C_2H_5\cdot NH)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* **4**, 597). — Gelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien; die alkoh. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blaugrün.

6.8 - Dianilino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N.N′- Diphenyl - naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) $C_{22}H_{18}O_3N_2S = (C_6H_5\cdot NH)_2C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Durch 3—6-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—170° (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 501). — Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Alkohol, etwas leichter in Eisessig; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 75296). — Verwendung zur Darstellung blauer Azinfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 79189, 86223, 86224, 87671, 206646; *Frdl.* **4**, 428, 434, 436, 437; **9**, 266; *C.* **1909** I, 1059.

8-Äthylamino-6-o-toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N¹-Äthyl-N³-o-tolyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) $C_{19}H_{20}O_3N_2S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(C_2H_5\cdot NH)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* **4**, 597). — Braungelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien. Die alkoh. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert gelblichgrün.

8-Äthylamino-6-p-toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N¹-Äthyl-N³-p-tolyl-naphthylendiamin - (1.3) - sulfonsäure - (8) $C_{19}H_{20}O_3N_2S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(C_2H_5\cdot NH)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 86222; *Frdl.* **4**, 431). — Verwendung zur Darstellung blauer Azinfarbstoffe: B. & Co.

6.8 - Di - p - toluidino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N.N′-Di-p-tolyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) $C_{24}H_{22}O_3N_2S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 150—170° (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 500). — Schwer löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, sehr wenig in Alkohol, etwas leichter in Eisessig; bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 75296). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine Azoverbindung, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 80—90° einen blauroten Azinfarbstoff liefert (B. & Co., D. R. P. 82240; *Frdl.* **4**, 393). Gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin und rauchender Schwefelsäure einen violetten Azinfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 78497; *Frdl.* 4, 427). Verwendung zur Darstellung weiterer Azinfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 86223, 206646; *Frdl.* **4**, 434; **9**, 266; *C.* **1909** I, 1059. — $NaC_{24}H_{21}O_3N_2S$. Farblos. Leicht löslich in warmem Wasser (B. & Co., D. R. P. 75296).

8-Amino-7-anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) und p-Diazobenzolsulfonsäure die Azoverbindung $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$ (Syst. No. 2187) dar und spaltet diese durch Behandlung mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (LESSER, *B.* **27**, 2368). — Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: H_2N SO_3H, $C_6H_5\cdot NH\cdot$]

2. ***Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$ (Bd XI, S. 171). Vgl. auch No. 3, S. 769.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2), α-Naphthylamin-λ-monosulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) und Sulfamidsäure auf 180—185° (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 175, 177, 180; vgl. PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3164). Entsteht ferner durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit aromatischen Aminosulfonsäuren, z. B. Sulfanilsäure, auf 180—190° (BAYER & Co., D. R. P. 75319; *Frdl.* **3**, 428) oder mit Naphthionsäure bezw. anderen Naphthylaminsulfonsäuren auf 170—190° (B. & Co., D. R. P. 77118; *Frdl.* **3**, 429). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen des Natriumsalzes der α-Naphthyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1254) im Kohlendioxydstrom auf 185—190° (TOBIAS, D. R. P. 79132; *Frdl.* **4**, 527). Das Natriumsalz entsteht aus naphthionsaurem Natrium beim Erhitzen auf 200—250° (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* **2**, 269; CLEVE, *B.* **24**, 3472) im Kohlendioxydstrome unter Rühren (ERDMANN, *A.* **275**, 226) oder besser beim Erhitzen in siedendem Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 72833; *Frdl.* **3**, 427). Zur Reinigung der Säure kann die Überführung in das Calciumsalz dienen (ER., *A.* **275**, 229). — Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (MORTON, *B.* **24**, 3472; *Z. Kr.* **23**, 155; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 407). Schmilzt unter Zers. bei 262—265° (DE R. DE W.), 272° (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3165). Unlöslich in Alkohol und Benzol (DE R. DE W.); 100 g wäßr. Lösung halten bei 0° 0,24 g, bei 20° 0,41 g, bei 50° 0,80 g, bei 100° 3,10 g (DOLINSKI, *C.* **1905** I, 1233; *B.* **38**, 1835). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1258,1 Cal. (ER., *A.* **275**, 263). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 624. Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 167. — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073, 80510; *Frdl.* **4**, 209, 210; GEIGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* **4**, 212. — $NH_4C_{10}H_8O_3NS$. Schuppen. F: 265° (DE R. DE W.). Leicht löslich (CL.). — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Schuppen. Löst sich in 10 Tln. siedenden und 60 Tln. kalten Wassers (CL.; vgl. ER., *A.* **275**, 263). — $KC_{10}H_8O_3NS$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). — $AgC_{10}H_8O_3NS$. Krystallinischer Niederschlag (CL.). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Tafeln. Leicht löslich (CL.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2$. Prismen (aus Wasser). Löslich in 20 Tln. siedenden Wassers (ER., *A.* **275**, 228). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich (CL.). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (CL.). — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich (CL.). — $Mn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Quadratische Tafeln. Ziemlich leicht löslich (CL.).

1-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) mit Äthyljodid im Druckrohr auf 100° (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* **23**, 185). — Nadeln (aus Wasser). F: 207—208°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. — $KC_{12}H_{12}O_3NS$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

1-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* **24**, 3473). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 150°.

5-Nitro-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) bei höchstens 15° (CASSELLA & Co., D. R. P. 70890; *Frdl.* **3**, 482). — Gelbe Flocken. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure γ $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 185) mit Ferrosulfat (CLEVE, *B.* **21**, 3271; vgl. *B.* **19**, 2181). Beim Behandeln einer alkal. Lösung der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Entsteht ferner beim Kochen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit 75%iger Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 64979; *Frdl.* **3**, 425). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FR., *B.* **28**, 1951). — Bei der Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit rauchender Schwefelsäure

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

(20% SO_3-Gehalt) bei höchstens 20° entsteht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 55). Beim Behandeln von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) in alkoh. Suspension mit Stickstofftrioxyd erhält man die entsprechende Diazo-naphthalinsulfonsäure $C_{10}H_6O_3N_2S$ (Syst. No. 2202) (CL., *B.* **21**, 3272). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) geht beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, 270) über (K. & Co., D. R. P. 64979). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° entsteht Naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, 200) (K. & Co., D.R.P. 89061; *Frdl.* **4**, 598). Beim Erhitzen der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höchstens 140° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Erhitzt man aber auf 150—170°, so entsteht N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 200) (B. & Co., D.R.P. 75296; *Frdl.* **3**, 501). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) reagiert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung der Nitrobenzol-azo-naphthylaminsulfonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 2187) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). Zur Verwendung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B.: B. & Co., D.R.P. 65262; *Frdl.* **3**, 769.

$\cdot SO_3H$ / $\cdot N:N\cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / NH_2

Verwendung zur Darstellung eines gelben Farbstoffs durch Kondensation mit Formaldehyd in saurer Lösung: BAYER & Co., D. R. P. 179020; *C.* **1907** I, 776. — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Schuppen. Leicht löslich (CL., *B.* **21**, 3271). — $AgC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (CL., *B.* **21**, 3272). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln oder Blättchen (CL., *B.* **21**, 3272; FR., *B.* **28**, 1951). — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2$. Prismen (CL., *B.* **21**, 3272).

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Reduktion von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 185) mit Jodwasserstoffsäure; man löst in Wasser und fällt mit Ammoniak (CLEVE, *B.* **21**, 3272). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 131°. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höchstens 140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). — In Wasser etwas löslich (B. & Co., D. R. P. 70349). — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 150—170° N[1]-Phenyl-N[3]-p-tolyl-naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 200) (B. & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* **4**, 597). Bei Verwendung von Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3) (B. & Co., D. R. P. 78854). — Natriumsalz. Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 70349).

4-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 120—135° (BAYER & Co., D. R. P. 71158, 75296; *Frdl.* **3**, 501, 516). — In Wasser etwas löslich. — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)]-amid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)-amid und Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* **21**, 3273). — Nadeln (aus Wasser). F: 220—221°.

4-Ureido-naphthalin-sulfonsäure-(2)-ureid $C_{12}H_{12}O_4N_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)-amid und Kaliumcyanat (CLEVE, *B.* **21**, 3273). — Amorphes Pulver. F: 273°. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge.

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure β, α-Naphthylamin-μ-monosulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 400 g α-Naphthylamin 22 Stunden mit 2000 g konz. Schwefelsäure auf 125—130° und neutralisiert nach dem Erkalten und Verdünnen mit 16 l Wasser mit Kalkmilch; nach der Entfernung des Calciumsulfats dampft man auf 1½ l ein und läßt erkalten, wodurch das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) teilweise zurAbscheidung gelangt; die Mutterlauge verdampft man zur Trockne und versetzt dann mit soviel absol. Alkohol, daß ein dünnflüssiger Brei entsteht; man filtriert nach mehrstündigem Stehen und kocht den Rückstand noch mehrmals mit absol. Alkohol aus; die alkoh. Lösungen enthalten gleichfalls das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5); mehrmalige

$\cdot SO_3H$ / H_2N

Behandlung des bei der Extraktion mit Alkohol hinterbliebenen Rückstandes mit kaltem Methylalkohol löst das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) und läßt das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) zurück (ERDMANN, *A.* **275**, 200, 204, 221; vgl. HIRSCH, *B.* **21**, 2371). Bei der Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 186) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Öf. Sv.* **1876**, No. 7, S. 54; *Bl.* [2] **26**, 447) oder mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (ER., *A.* **275**, 266). — Wird aus einer heißen alkalischen Lösung durch Salzsäure in Nadeln gefällt, die sich schnell in würfelartige Krystalle umwandeln; in eben dieser Form krystallisiert die Säure auch aus heißem Wasser; bei langsamer Krystallisation schießt sie in Blättchen an; erfolgt die Abscheidung aus konz. Salzlösungen durch Salzsäure, aber, durch Anwesenheit von Naphthylaminpolysulfonsäuren verzögert, erst nach einigen Tagen, so krystallisiert die Säure mit $2H_2O$ in Tafeln (ER., *A.* **275**, 207; vgl. *A.* **275**, 267). Das Krystallwasser entweicht zum größten Teil im Exsiccator über Schwefelsäure (ER., *A.* **275**, 207). 1 Tl. Säure löst sich in 1000 Tln. Wasser von 16° (ER., *A.* **275**, 208). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1258,4 Cal. (ER., *A.* **275**, 268). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,95 \times 10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 626). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 169. Die wäßr. Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung kornblumenblau gefärbt (ER., *A.* **275**, 208). — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2O, 2 Vol. H_2SO_4) auf 200° nicht verändert [Unterschied von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und -(5)] (ER., *A.* **275**, 199). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure eine Diazoverbindung, die beim Kochen mit angesäuertem Wasser Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274) liefert (ER., *A.* **275**, 213). Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 120—150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalien in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *C.* **1900** II, 359). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung ein Produkt (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209), das beim Erhitzen mit verd. Natronlauge die Benzolazo-naphthalinsulfonsäure der Formel I (Syst. No. 2154), beim Erhitzen mit starker Salzsäure Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) und die Benzocarbazolsulfonsäure der Formel II

I. $\cdot SO_3H$ / $C_6H_5\cdot N:N$ II. $HO_3S\cdot$ / NH

(Syst. No. 3378) liefert (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 5, 26). Über Verwendung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) zur Darstellung von Azofarbstoffen s.: BAYER & Co., D. R. P. 65262, 67261, 71015, 75411, 86420, 92799; *Frdl.* **3**, 669, 769, 774, 782; **4**, 755, 843; CASSELLA & Co., D. R. P. 83572, 87973; *Frdl.* **4**, 735, 863; *Schultz, Tab.* No. 278, 492. — $NaC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol und in Kochsalzlösung (ER., *A.* **275**, 209). — $NaC_{10}H_8O_3NS + 4^1/_2H_2O$. Tafeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure nicht vollständig (ER., *A.* **275**, 269). — $KC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Krystalle. Unlöslich in absol. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (ER., *A.* **275**, 210). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 12H_2O$. Tafeln (ER., *A.* **275**, 211). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei; leicht löslich in Wasser; 1 l absol. Alkohol löst in der Kälte 0,2 g und bei Siedehitze 0,7 g; 1 l siedender Methylalkohol löst 0,9 g (ER., *A.* **275**, 210). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 7H_2O$. Rhombenförmige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser; verwittert rasch (ER., *A.* **275**, 270). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (ER., *A.* **275**, 270). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 12H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (ER., *A.* **275**, 212, 270). — $Cd(C_{10}H_8O_3NS)_2$. Nadelbüschel (ER., *A.* **275**, 271). — $Cd(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4$ oder $6H_2O$. Rhomben (ER., *A.* **275**, 212, 271). — $Cd(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 8H_2O$. Nadeln (ER., *A.* **275**, 212).

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 186) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor *bei längerem Erhitzen; man zerlegt das gebildete Hydrojodid durch Ammoniak* (EKBOM, *B.* **24**, 330). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 218—219° unter Verkohlung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$. Schuppen.

5-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit Methyljodid und Natronlauge in Methylalkohol auf 100—110° (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 982). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $NaC_{11}H_{10}O_3NS + H_2O$. Wird bei 140° wasserfrei.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

5-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) durch Erhitzen mit Anilin, eventuell unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). — Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* **1908** II, 1224. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

5-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) durch Erhitzen mit p-Toluidin, eventuell unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). — Fast unlöslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* **1908** II, 1224. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)]-amid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)-amid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EKBOM, *B.* **24**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°.

6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Ferrosulfat in Gegenwart von Soda (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 87). — Nädelchen (aus Wasser) mit 1 (?) H_2O. — $NaC_{10}H_7O_3NClS + {}^1/_2 H_2O$. Täfelchen. — $KC_{10}H_7O_3NClS$. Tafeln. — $Ba(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Schuppen. Sehr wenig löslich.

[Formel: $\cdot SO_3H$, $Cl \cdot$, NH_2]

8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure (43% HNO_3) bei höchstens 10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* **3**, 511). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 118124, 119662; *C.* **1901** I, 602, 979.

[Formel: NO_2, $\cdot SO_3H$, NH_2]

8-Nitro-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Oxy-phenyl]-4-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{12}O_6N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kreide (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 123922; *C.* **1901** II, 798). — Krystallinisches braungelbes Pulver (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Die braunviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Ch. F. S.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), Brönnersche Säure [ein aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) bestehendes Gemisch (vgl. GREEN, *Soc.* **55**, 35; *B.* **22**, 722) wurde als Dahlsche β-Naphthylaminsulfonsäure II bezeichnet] $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht fast ausschließlich bei 2—3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und konz. Schwefelsäure auf 200—210° (LIEBMANN, *Moniteur scient.* [3] **15** [1885], 1043; Deutsche Patentanmeldung L. 3205 [1885]; *Frdl.* **1**, 420; vgl. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1926], S. 364). Neben sehr wenig Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) beim Schmelzen von β-Naphthylamin mit Kaliumdisulfat bei 230° (BISCHOFF, *B.* **23**, 1914). Bei 1-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem β-Naphthylamin mit 3 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160—170°, neben etwa der gleichen Menge Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721; vgl. BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1428; WEINBERG, *B.* **20**, 2909, 3353; SCHULTZ, *B.* **20**, 3158; ERDMANN, *B.* **21**, 639; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188). In geringer Menge bei längerem Erhitzen von β-Naphthylamin mit 3—3½ Tln. Schwefelsäure (66° Bé) auf ca. 120°, neben anderen Naphthylaminsulfonsäuren (DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* **1**, 422; GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721;

[Formel: $H_2N \cdot$, $\cdot SO_3H$]

vgl. auch FORSLING, *B.* **19**, 1715; **20**, 2099). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit Calciumhydroxyd oder Soda und Wasser unter Druck auf 180° (Farbfabrik vorm. BRÖNNER, D. R. P. 22547; *Frdl.* **1**, 414) oder mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 250—280° (GR., *Soc.* **55**, 37; *B.* **22**, 724). Beim Erhitzen eines Alkalisalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) im Ammoniakstrom auf 200—250° (LANDSHOFF, *B.* **16**, 1932; D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 357). Entsteht als Hauptprodukt neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7), wenn man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) oder Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) in 3 Tle. auf 160° erwärmte Schwefelsäure einträgt und sodann $1^1/_2$ Stunden diese Temperatur beibehält (WEINBERG, *B.* **20**, 3354). Trennung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) s. bei dieser (S. 763). — Krystalle mit $1 H_2O$ (FORSLING, *B.* **20**, 77). 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 7790 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *Chem. Weekblad* **25** [1928], 41; *C.* **1928** I, 1288). 1,6 Tle. Säure lösen sich in 1000 Tln. Wasser von 100° (WEI., *B.* **20**, 2909 Anm.). Die wäßr. Lösung der Säure (sowie ihrer Salze) fluoresciert blau (FORSLING, *B.* **20**, 77). — Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) entsteht die Dinaphthazin-disulfonsäure (Syst. No. 3707) der nebenstehenden Formel (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2717). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) wird von rauch. Schwefelsäure ($20\%SO_3$) in Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) (S. 787) und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) übergeführt (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 164; vgl. FORSLING, *B.* **21**, 3495). Durch Kochen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit viel wäßr. Natriumdisulfitlösung, Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868; vgl. D. R. P. 126136; *C.* **1901** II, 1138). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) liefert eine Diazoverbindung (Syst. No. 2202) (FORSLING, *B.* **20**, 80), die durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechende Hydrazinonaphthalin-sulfonsäure (Syst. No. 2082) übergeführt werden kann (BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 396). Kondensiert sich mit 3-Nitro-benzaldehyd in neutraler Lösung zu einer Nitrobenzalverbindung, die beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid in das Naphthothioazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390) übergeht (BAYER & Co., D. R. P. 165126; *C.* **1905** II, 1755). Liefert beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Anilin und Natriumdisulfitlösung N-Phenylnaphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 762) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BU., STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435). Diese entsteht auch beim Erhitzen der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Über Verwendung der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 172, 174, 176, 177, 230, 302, 316, 357, 365, 366, 368, 370; B. A. S. F., D. R. P. 120322; *C.* **1901** I, 1131; BAYER & Co., D. R. P. 154668; *C.* **1904** II, 1559. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit $KBr + KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92.

Salze: FORSLING, *B.* **20**, 77. $NH_4C_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator sein Krystallwasser. — $NaC_{10}H_8O_3NS + 2 H_2O$. Nadeln. Löslich in ca. 40 Tln. kalten Wassers. — $KC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator sein Krystallwasser. 1 Tl. löst sich in ca. 40—50 Tln. Wasser. — $Cu(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4 H_2O$. Musivgoldfarbene Nadeln. Äußerst schwer löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Blätter oder Nädelchen. — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Blätter. Löslich in ca. 225 Tln. kalten Wassers. — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6 H_2O$. Nadeln. Löslich in ca. 450 Tln. kalten Wassers. — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Äußerst schwer löslich in Wasser.

6-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) durch Erhitzen mit Methylaminsulfitlösung und Methylaminlösung im geschlossenen Gefäß auf 125° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; *C.* **1901** II, 74). Man erhitzt das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit einer wäßr. Lösung von methylschwefelsaurem Natrium im Autoklaven auf 180—200° (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* **1**, 434). — Krystallinisch. In Wasser sehr wenig löslich (B. A. S. F.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 41510, 41761, 43204; *Frdl.* **1**, 435, 480; **2**, 377. — Natriumsalz. Asbestähnliche Krystalle (B. A. S. F.).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

6-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 190° bis 200°, neben Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* **1**, 417). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und Natriumdisulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 449), zweckmäßig in Gegenwart von Dimethylanilin (BU., ST.). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und Natriumdisulfitlösung (B. A. S. F.; BU., ST.). — Tafeln. Löslich in 15 Tln. heißem Wasser, in 60 Tln. kaltem Wasser (BU., ST.). — Natriumsalz. Löslich in 22 Tln. heißem Wasser (BU., ST.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{16}H_{13}O_3NS$. Löslich in 20 Tln. heißem Wasser (BU., ST.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{13}O_3NS$. Löslich in 65 Tln. heißem Wasser (BU., ST.).

6-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit o-Toluidin und Natriumdisulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit o-Toluidin in Natriumdisulfitlösung (B. A. S. F.). — Blättchen. Löslich in 67 Tln. heißem Wasser (BU., ST.).

6-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200°, neben p-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* **1**, 417). Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und Natriumdisulfitlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 451). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und Natriumdisulfitlösung (B. A. S. F.). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). — Krystalle. Löslich in 6 Tln. siedendem Wasser (BU., ST.). — Natriumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.).

6-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_4NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

6-p-Phenetidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Äthoxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{18}H_{17}O_4NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und Natriumdisulfitlösung (BU., ST., *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). — Blättchen. Löslich in 50 Tln. siedendem Wasser, in 140 Tln. kaltem Wasser. — Natriumsalz. Sehr wenig löslich.

6-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung mit Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser.

6-[3-Sulfo-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[3-Sulfo-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_6NS_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit dem Natriumsalz der Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). — $NaC_{16}H_{12}O_6NS_2$. Löslich in 3 Tln. heißem Wasser.

6-[4-Sulfo-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Sulfo-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_6NS_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit sulfanilsaurem Natrium (S. 698) und Natriumdisulfitlösung (BU., ST., *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). — $NaC_{16}H_{12}O_6NS_2$. Krystalle. Löslich in 3 Tln. siedendem Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6.6') $C_{20}H_{15}O_6NS_2 = HN(C_{10}H_6 \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. neutralem Ammoniumsulfit in $40^0/_0$iger wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (BUCHERER, STOHMANN, *J. pr.* [2] **71**, 438). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

6-[4-Amino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{14}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit salzsaurem p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 435, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 15 Tln. siedendem Wasser. — Natriumsalz. Täfelchen.

6-[4-Acetamino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Acetamino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{18}H_{16}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Acetanhydrid bei 50^0—60^0 (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 267). — Leicht löslich in Wasser. — $NaC_{18}H_{15}O_4N_2S$. Krystallinisches Pulver.

Anhydro-{4.4'-diamino-4''-[6-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-triphenylcarbinol} $C_{29}H_{23}O_3N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ oder $HN:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt Parafuchsin (Bd. XIII, S. 752) mit Natriumdisulfit und Schwefeldioxyd in wäßr. Lösung, kocht die farblose Lösung mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) und Natriumdisulfit, filtriert von dem Pararosanilinsalz (Farbsalz) der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIII, S. 753) ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure; als Nebenprodukt entsteht ein Farbstoff (BUCHERER, STOHMANN, *Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 80; *C.* **1904** I, 1012). — Braunes krystallinisches Pulver mit 2 H_2O. Wird bei 110^0 wasserfrei. Sehr wenig löslich in Wasser mit dunkelblauer Farbe. Färbt Wolle blau. Verbindet sich leicht mit Disulfit.

5-Chlor-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) mit der 4-fachen Menge Schwefelsäure ($2^0/_0$ SO_3) auf 100^0 (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 141, 189). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; *C.* **1904** I, 619. — Die Salze sind schwer löslich (A., W., *Chem. N.* **59**, 141). $NaC_{10}H_7O_3NClS + 4^1/_2 H_2O$. Platten.

[Formel: $H_2N \cdot$ Naphthalinring $\cdot SO_3H$, Cl]

5-Nitroso-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_4N_2S$ (Formel I) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) (Formel II), Bd. XI, S. 333.

[Formel I: $H_2N \cdot$ Naphthalinring $\cdot SO_3H$, NO; Formel II: $HN:$ Ring $\cdot SO_3H$, $N \cdot OH$]

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7), *β*-Naphthylaminsulfonsäure F, *β*-Naphthylamin-*δ*-monosulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem *β*-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) mit 3 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160—170^0, neben etwa der gleichen Menge Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (GREEN, *Soc.* **55**, 34; *B.* **22**, 721; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 39925, 41505; *Frdl.* **1**, 427, 428; BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1428; WEINBERG, *B.* **20**, 2909, 3353; SCHULTZ, *B.* **20**, 3158; ERDMANN, *B.* **21**, 639; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188). In sehr geringer Menge beim Schmelzen von *β*-Naphthylamin mit Kaliumdisulfat bei 230^0, neben viel Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (BISCHOFF, *B.* **23**, 1914). Entsteht neben bedeutend mehr Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), wenn man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) oder Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) in 3 Tle. auf 160^0 erwärmte Schwefelsäure einträgt und sodann $1^1/_2$ Stunden diese Temperatur beibehält (WEI., *B.* **20**, 3354; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 42272, 42273; *Frdl.* **1**, 429, 430; BAYER, DUI., *B.* **20**, 1431). Bei der Reduktion von 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 765) mit Natriumamalgam (ARM., WY., *Chem. N.* **59**, 141, 189). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285) mit konz. Ammoniak im Autoklaven auf über 200^0 (BAYER, DUI., *B.* **20**, 1432; WEI., *B.* **20**, 2908; CASSELLA & Co., D. R. P. 43740; *Frdl.* **2**, 265). Entsteht ferner aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Ammoniumsulfit und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 357). Läßt sich von der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser

[Formel: $H_2N \cdot$ Naphthalinring $\cdot SO_3H$]

trennen, in welchem Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) viel leichter als die isomere Säure löslich ist (SCHULTZ, *B.* **20**, 3159). Eine weitere Trennung von der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) beruht auf der Überführung des Gemisches in die Kupfer- bezw. Bleisalze; die Salze der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) sind leicht löslich in Wasser, während die Salze der isomeren Säure sofort ausfallen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 44248, 44249; *Frdl.* **2**, 263, 264). — Wird aus einer heißen verdünnten Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure in Nadeln, welche 1 H_2O enthalten, gefällt (BAYER, DUI., *B.* **20**, 1429); diese wandeln sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Verlust des Krystallwassers in ein sandiges Pulver um (BAYER, DUI.). 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 5040 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *Chem. Weekblad* **25** [1928], 41; *C.* **1928** I, 1288). 1 Tl. Säure löst sich in 350 Tln. Wasser von 100° (WEI., *B.* **20**, 2909). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}02\times10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 630). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 170. — Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure eine schwerlösliche Diazoverbindung (BAYER, DUI.; vgl. WEI., *B.* **20**, 2910; ERDMANN, *B.* **21**, 638). Gibt beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Natriumdisulfitlösung [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7') (BAYER & Co., D. R. P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) in 4 Tle. eiskalte rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) entstehen gleichzeitig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7), -(4.7) und -(5.7) (S. 790, 788, 783) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* **4**, 541; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1194; vgl. auch ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 164). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 366, 367; BAYER & Co., D. R. P. 42021, 46623; *Frdl.* **1**, 479; **2**, 382; Akt.-Ges. f. Anilinf. und BAYER & Co., D. R. P. 48074; *Frdl.* **2**, 381; CASSELLA & Co., D. R. P. 46134; *Frdl.* **2**, 420. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit $KBr + KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — $NaC_{10}H_8O_3NS + 4\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löst sich in 70 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem, leicht löslich in heißem 90%igem Alkohol (BAYER, DUI.). — Kaliumsalz. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 40 Tln. kalten Wassers (BAYER, DUI.). — $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 5\,H_2O$ (BAYER, DUI.) oder $5^1/_2\,H_2O$ (WEI., *B.* **20**, 2909). Blau fluorescierende Nadeln. Verliert bis 150° $4H_2O$ (BAYER, DUI.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6\,H_2O$. Blau fluorescierende Blättchen. 1 l Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 3,8 g Salz (SCHULTZ, *B.* **20**, 3159). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4^1/_2\,H_2O$ (BAYER, DUI.) oder $5H_2O$ (WEI., *B.* **20**, 2909). Blättchen. Löslich in 400 Tln. kalten Wassers, leicht in heißem (BAYER, DUI.).

7-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) mit Methylhalogenid oder methylschwefelsaurem Natrium im Druckgefäß (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* **1**, 434). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 43169, 43196; *Frdl.* **1**, 481; **2**, 375.

7-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Äthyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) mit Äthylhalogenid oder äthylschwefelsaurem Natrium im Druckgefäß (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* **1**, 434). Bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 140° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* **4**, 1002). — Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (B. & Co., D. R. P. 41506). — Liefert bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 100—120° N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) (L. & Co.). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 231, 371, 372; vgl. ferner B. & Co., D. R. P. 41510, 41761, 43169, 43204; *Frdl.* **1**, 435, 480; **2**, 375, 377.

7-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

7-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). — Fast unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

Bis-[7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7') $C_{20}H_{15}O_6NS_2 = HN(C_{10}H_6\cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Behandeln des Natriumsalzes mit Natriumdisulfitlösung bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). — Wird aus alkal. Lösung durch Säuren nicht gefällt. Die saure Lösung gibt mit salpetriger Säure eine fast farblose Nitrosoverbindung. — Natriumsalz. Kryställchen. Die wäßr. Lösung fluoresciert schwach grün.

8-Chlor-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) mit 4 Tln. einer 2% SO_3 enthaltenden Schwefelsäure auf 160° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 141, 189). — Nadeln. — Die Salze sind sehr leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7).

Cl
$H_2N\cdot$ [Naphthalinring] $\cdot SO_3H$

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure ϑ $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 187) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Öf. Sv.* **1878**, No. 2, S. 34; **1888**, 274; *Bl.* [2] **29**, 415; *B.* **21**, 3264) oder mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (ERDMANN, *A.* **275**, 272). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). 1000 Tle. Wasser lösen bei 25° 4,64 Tle. (ER.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1259,5 Cal. (ER.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,27\times10^{-4}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 626). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 169. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung (ER.). — Beim Erhitzen mit Ätznatron und wenig Wasser auf 245—260° entsteht 8-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) (CASSELLA & Co., D. R. P. 69458; *Frdl.* **3**, 476; FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 41). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunstichig schwarzen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; *C.* **1898** II, 688). Läßt sich durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 274) überführen (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 347). Liefert in absol.-alkoh. Suspension mit Stickstofftrioxyd eine Diazoverbindung (Syst. No. 2202) (CL.). Gibt in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 10° 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* **3**, 511). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Columbiaschwarz (*Schultz, Tab.* No. 436); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner: *Schultz, Tab.* No. 278; KALLE & Co., D. R. P. 73901, 84460; *Frdl.* **3**, 552; **4**, 737; C. & Co., D. R. P. 87973; *Frdl.* **4**, 863; BAYER & Co., D. R. P. 65262, 67261, 71015, 75411, 92799; *Frdl.* **3**, 669, 769, 774, 782; **4**, 755. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit $KBr + KBrO_3$ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — $NaC_{10}H_8O_3NS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (CL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (ER.). — $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (CL.). 1 l absol. Alkohol löst 0,5 g; 1 l Methylalkohol löst 13 g (ER.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (CL.). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (CL.).

NH_2
[Naphthalinring] $\cdot SO_3H$

Amid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 187) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* **21**, 3266). Entsteht ferner beim Kochen einer Lösung von 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 189) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (CL., *B.* **25**, 2486). — Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$. F: 181° (CL., *B.* **21**, 3266). — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl + H_2O$. Nadeln (CL., *B.* **21**, 3266). — $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HI + H_2O$. Gelbliche Krystalle (CL., *B.* **21**, 3266).

8-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit Methyljodid und Natronlauge in Alkohol (FUSSGÄNGER, *B.* **35**, 983). — Fluoresciert in Lösung blau. — $NaC_{12}H_{12}O_3NS + H_2O$. Blättchen. Wird bei 130° wasserfrei.

8-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 513). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 787) durch Erhitzen mit Anilin evtl. unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). — Schwer löslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* **1908** II, 1224. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

8-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 787) durch Erhitzen mit p-Toluidin, evtl. unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). — Schwer löslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* **1908** II, 1224). — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser (B. & Co.).

8-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)]-amid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)-amid (CLEVE, *B.* **21**, 3266). — Nadeln (aus Wasser). F: 213°.

8-Ureido-naphthalin-sulfonsäure-(2)-ureid $C_{12}H_{12}O_4N_4S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)-amid und Kaliumcyanat (CLEVE, *B.* **21**, 3266). — Amorph. F: 225°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; leicht löslich in Natronlauge.

8-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* **1903** II, 1152). — Saures Natriumsalz. Zersetzt sich bei 271—272°. Schwer löslich.

5-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 94). — Schwer lösliches Krystallpulver.

NH_2 · SO_3H · Cl

7-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Ferrosulfat und Kalilauge (CLEVE, *B.* **25**, 2487). — Mikroskopische Nadeln.

NH_2 · Cl · SO_3H

5-Nitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) in Schwefelsäuremonohydrat in Salpeterschwefelsäure (43% HNO_3) bei höchstens 10° (CASSELLA, D. R. P. 73502; *Frdl.* **3**, 511). — Rotbraunes amorphes Pulver (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in heißem Wasser (C.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 118124, 119662; *C.* **1901** I, 602, 979.

NH_2 · SO_3H · NO_2

5.7-Dinitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) in konz. Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 0—5°; man entfernt die Acetylgruppe durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87619; *Frdl.* **4**, 722). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F. — Natriumsalz. Braune Nadeln.

NH_2 · O_2N · SO_3H · NO_2

Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt eine neutrale, mit Natriumacetat versetzte Lösung des Ammoniumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) mit der berechneten Menge Diazobenzol und spaltet den entstehenden Farb-

NH_2 · SO_3H · NH_2

stoff durch Zinnchlorür (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus.* Wien [2] **8**, 312; *C.* **1899** I, 287). Aus Naphthochinon-(1.4)-bis-chlorimid (Bd. VII, S. 727) durch Erwärmen mit Natriumsulfitlösung (F., BÖCKMANN, *B.* **22**, 591; F., OE.). — Farblose Krystalle, die sich an der Luft schnell blauviolett färben. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., OE.). Die Lösung des Ammoniumsalzes nimmt beim Stehen intensiv grüne Fluorescenz an (F., OE.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte dunkelgrün gefärbt, nach kurzem Stehen fällt ein blauer Niederschlag aus, beim Erwärmen tritt kirschrote Färbung ein (F., OE.). — Verhalten zu salpetriger Säure und Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: LEVINSTEIN, D. R. P. 102160, 115990; *C.* **1899** I, 1231; **1900** II, 1143; vgl. *Schultz, Tab.* No. 433, 434, 461.

1.5 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 70890; *Frdl.* **3**, 482; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1983). Aus dem Sulfat des Naphthylendiamins-(1.5) (Bd. XIII, S. 203) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von $5^0/_0$, dann mit solcher von $25^0/_0$ SO_3-Gehalt auf 100—110° (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 213). — Krystalle mit 3 H_2O; wird bei 108° wasserfrei (B., U.). Schwer löslich in Wasser (C. & Co.; F., K.). — Beim Erhitzen mit verd. Säuren auf höhere Temperatur entsteht Naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 203) (F., K.). Gibt mit siedender Natriumdisulfitlösung 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 837) (B., U.). Liefert eine Tetrazoverbindung (C. & Co.). — $Ba(C_{10}H_9O_3N_2S)_2$. Nädelchen. Schwer löslich (F., K.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — Sulfat. Fast unlöslich (F., K.).

3.4 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendiamin - (1.2) - sulfonsäure - (3) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes 4-Nitro-anilin mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) und spaltet die entstandene Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, H. SCHULZE, *B.* **30**, 55). — Nadeln. Wird durch Eisenchlorid intensiv smaragdgrün gefärbt. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von schwefliger Säure Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196).

4.5 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendiamin - (1.8) - sulfonsäure - (3) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 67017; *Frdl.* **3**, 456). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 120° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (C. & Co., D. R. P. 70780; *Frdl.* **3**, 457; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Liefert beim Diazotieren eine Azimino-Verbindung (C. & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* **4**, 581). — Hydrochlorid. Nadeln (C. & Co., D. R. P. 67017).

4.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendiamin - (1.5) - sulfonsäure - (3) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4.8-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* **4**, 580). — Schwer löslich. — Salpetrige Säure erzeugt eine kuppelungsfähige Tetrazoverbindung. — Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150—160° entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823). — Hydrochlorid. Prismatische Krystalle.

5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, Formel I. *B.* Man stellt aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760)

I. [Formel: H_2N, H_2N, SO_3H] II. [Formel: N, N, SO_3H]

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

und diazotiertem Anilin die Azoverbindung her und reduziert diese mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* **21**, 3484). — Nadeln. Sehr schwer löslich in reinem Wasser. Eisenchlorid erzeugt in der wäßr. Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag. — Verbindet sich mit Phenanthrenchinon zu dem Azin der Formel II auf S. 767 (Syst. No. 3707).

5.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) oder Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 89061, 94075; *Frdl.* **4**, 598, 600; FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1462). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 89061). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 92654, 93595, 96669, 109063, 117299, 117300, 117801, 122149, 123584, 130720; *Frdl.* **4**, 955, 956; *C.* **1898** II, 317; **1900** I, 1215; **1901** I, 430, 549, 922; II, 250, 751; **1902** I, 1184.

$H_2N\cdot$ [Naphthalinring] $\cdot SO_3H$, H_2N

5.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von N^4-Acetyl-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (DAHL & Co., D. R. P. 66354; *Frdl.* **3**, 499). — Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

NH_2, $\cdot SO_3H$, NH_2

8-Anilino-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N^4-Phenyl-N^1-[4-oxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{22}H_{18}O_4N_2S = (HO\cdot C_6H_4\cdot NH)(C_6H_5\cdot NH)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Man unterwirft N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) einer gemeinsamen Oxydation mit alkal. Natriumhypochloritlösung bei höchstens 5° und reduziert den entstandenen Indophenolfarbstoff in alkal. Lösung mit Natriumsulfid in der Kälte (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 162156; *C.* **1905** II, 866). — Grauer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unverändert mit gelblicher Farbe löslich in Alkalisulfiden sowie neutralen Alkalisulfiten. Die Lösung in Alkalicarbonaten und Alkalilaugen oxydiert sich bei Luftzutritt unter Violettfärbung. Gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Kupferpulver einen Schwefelfarbstoff, der ungebeizte Baumwolle gelbgrün färbt.

5-Anilino-8-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N^1-Phenyl-N^4-[4-oxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{22}H_{18}O_4N_2S = (HO\cdot C_6H_4\cdot NH)(C_6H_5\cdot NH)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und 4-Amino-phenol analog der vorangehenden Verbindung (Ch. F. S., D. R. P. 162156; *C.* **1905** II, 866). — Eigenschaften wie bei der vorangehenden Verbindung.

5(?)-Amino-8(?)-formamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), $N^{4(?)}$-Formyl-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{10}O_4N_2S = (OHC\cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) (s. o.) mit $2^1/_2$ Tln. $50^0/_0$iger Ameisensäure auf 90—95° (GAESS, D. R. P. 138030; *C.* **1903** I, 109; vgl. auch G., D. R. P. 138031; *C.* **1903** I, 109). — Nadeln. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren grün (G., D. R. P. 138030). — Bariumsalz. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser (G., D. R. P. 138030).

8-Amino-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N^1-Acetyl-naphthylen-diamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_4N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln. In heißem Wasser sehr wenig löslich; gibt eine sehr wenig lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 74177; *Frdl.* **3**, 499). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 78831, 79910; *Frdl.* **4**, 732, 733.

5-Amino-8-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N^4-Acetyl-naphthylen-diamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_4N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5\cdot SO_3H$. *B.* Man trägt das Sulfat des N-Acetyl-naphthylendiamins-(1.4) (Bd. XIII, S. 202) in die 3—4-fache Menge rauchender Schwefelsäure ($20^0/_0$ SO_3-Gehalt) bei höchstens 25—30° ein und erwärmt nach eingetretener Lösung auf 40—50° (DAHL & Co., D. R. P. 66354; *Frdl.* **3**, 498; AMMELBURG, *J. pr.* [2] **48**, 286). Man behandelt das Gemisch der trocknen Natriumsalzeder Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) und -(7) (S. 758, 765) längere Zeit mit überschüssigem Eisessig, destilliert den Eisessig ab, löst das Gemisch der beiden N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäuren in konz. Schwefelsäure und nitriert unter Kühlung mit Salpeterschwefelsäure; man salzt mit Kochsalz die Natriumsalze der N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) und -(7) aus, trennt sie — das Natriumsalz der Sulfonsäure-(6) krystallisiert in Tafeln, das der Sulfonsäure-(7) in Nadeln — und reduziert die Säuren mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co.,

D. R. P. 74177; *Frdl.* **3**, 499). Man schüttelt das Natriumsalz der Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) in wäßr. Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 109609; *C.* **1900** II, 458) oder man kocht Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) mit 65—70%iger Essigsäure unter Zusatz von krystallisiertem Natriumacetat (CASSELLA & Co., D. R. P. 116922; *C.* **1901** I, 148). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid oder durch Chromsäure blau gefärbt (D. & Co., D. R. P. 66354; A.). — Läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung und Erhitzen des Produktes mit Ätzkali auf 200—220° in 4-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 499) überführen (A.). Die Diazoverbindung ist sehr wenig löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 74177). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 65273; *Frdl.* **3**, 563; CASSELLA & Co., D. R. P. 78831, 79910, 87134, 127362; *Frdl.* **4**, 732, 733, 735; **6**, 997. — $KC_{12}H_{11}O_4N_2S$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4N_2S)_2 + 7H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (A.). — $Zn(C_{12}H_{11}O_4N_2S)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (A.).

6.7 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (2.3) - sulfonsäure - (6) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 308) mit 2—3 Tln. konz. Ammoniak auf 200—220° (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus. Wien* [2] **8**, 313; *C.* **1899** I, 288). — Nädelchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte schwach braun gefärbt, in der Wärme entsteht ein brauner Niederschlag (F., OE.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 84461; *Frdl.* **4**, 1014. — Kalium- und Natriumsalz bilden in Wasser schwer lösliche Blättchen (F., OE.). — $Ba(C_{10}H_9O_3N_2S)_2$ (bei 151°). Nadeln (F., OE.).

$H_2N \cdot$ / $H_2N \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot SO_3H$

6.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (1.3) - sulfonsäure - (7) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) oder Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit Natronlauge, Ammoniak und Salmiak auf 160—180° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune Färbung.

H_2N / $H_2N \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot SO_3H$

7.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (1.2) - sulfonsäure - (7) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) und diazotiertem Anilin die Azoverbindung her und reduziert diese mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* **21**, 3485). — Gelatinöse Flocken (Hydrat?) oder graues Pulver. Ähnelt der Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 767), ist aber in Wasser leichter löslich.

H_2N / $H_2N \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot SO_3H$

3. *Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Naphthalinsulfonsäure sie abzuleiten sind.*

1 - Diäthylamino - naphthalin - sulfonsäure - (x), N.N-Diäthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Neben α.α'-Bis-diäthylamino-dinaphthyl-(x.x') (Bd. XIII, S. 290) beim Erhitzen von Diäthyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1223) mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure auf 190—210° (SMITH, *Soc.* **41**, 182). — Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{14}H_{16}O_3NS)_2$. Krystalle.

2.4-Dichlor-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(x), 2.4-Dichlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_7O_3NCl_2S = H_2N \cdot C_{10}H_4Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (23% Anhydridgehalt) auf N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1256) bei höchstens 45° und Abspaltung der Acetylgruppe durch 2—3-stdg. Kochen des mit Wasser verdünnten Sulfurierungsgemisches (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153298; *C.* **1904** II, 750). — Farbloses Pulver. Schwer löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 153298). — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure die entsprechende Diazoverbindung, die beim Stehen mit Sodalösung das in der Orthostellung zur Diazogruppe stehende Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauscht (B. A. S. F., D. R. P. 153298). Verwendung der so entstandenen Chlordiazonaphtholsulfonsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 153298, 163053; *C.* **1904** II, 750; **1905** II, 1143. — Salze: B. A. S. F., D. R. P. 153298. — Natriumsalz. Blättchen. — Magnesiumsalz. Nadeln. — Zinksalz. Nadeln.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

2. Aminoderivat der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(1[1]) $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

2-Amino-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure (?)-(1[1]), [2-Amino-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (?) $C_{11}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (?) (dem Einwirkungsprodukt von Natriumsulfit und Formaldehyd auf β-Naphthol) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak bei 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132431; *C.* **1902 II**, 81). — Schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; die Alkalisalze sind in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich (B. A. S. F., D. R. P. 132431). Liefert eine bräunlichgelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Diazoverbindung; Verwendung dieser Diazoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 134345, 135843; *Frdl.* **6**, 1037; *C.* **1902** II, 919; Höchster Farbw., D. R. P. 163644; *Frdl.* **8**, 730; *C.* **1905** II, 1564).

$CH_2 \cdot SO_3H(?)$ / $\cdot NH_2$

d) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_3S$.

1. ***Aminoderivat der Diphenyl-sulfonsäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

4.4'-Diamino-diphenyl-sulfonsäure-(2), Benzidin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. G. Schultz, *A.* **207**, 314; Limpricht, *B.* **23**, 1053; *A.* **261**, 310. — Beim Erhitzen von Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (S. 794) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200—210° (Limpricht, *B.* **11**, 1048). — Krystalle mit $2^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in Wasser (L., *B.* **11**, 1048). — $KC_{12}H_{11}O_3N_2S + 4H_2O$. Gelbe Blätter. Leicht löslich (L., *B.* **11**, 1048). — $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter. Leicht löslich (L., *B.* **11**, 1048). — $Pb(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 3H_2O$. Rötliche Nadeln. Leicht löslich (L., *B.* **11**, 1048).

SO_3H / $H_2N \cdot \langle\rangle - \langle\rangle \cdot NH_2$

2. ***Aminoderivate der Diphenyl-sulfonsäure-(3)*** $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

4.4'-Diamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), Benzidin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Zehra, *B.* **23**, 3459. — *B.* Durch Erhitzen von neutralem Benzidinsulfat (Bd. XIII, S. 219) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 170° (Bayer & Co., D. R. P. 38664; *Frdl.* **1**, 500). — *Darst.* Man rührt 1 Mol.-Gew. neutrales Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei zusammen, fügt verd. Schwefelsäure ($1^1/_2$ Mol.-Gew. H_2SO_4) hinzu und verdampft zur Trockne; den gepulverten Rückstand (saures Benzidinsulfat) erhitzt man 24 Stdn. lang in dünner Schicht auf ca. 170°; die feingemahlene Masse extrahiert man mit Alkali, filtriert und fällt das Filtrat mit Essigsäure (Bayer & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* **2**, 405; Griess, Duisberg, *B.* **22**, 2462). — Blättchen. Äußerst schwer löslich in siedendem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther (G., D.). Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: Bayer & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* **4**, 1018. Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 359, 491. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G., D.). — $C_{12}H_{12}O_3N_2S + HCl$. Warzen. Verliert beim Kochen mit Wasser die Salzsäure (G., D.).

SO_3H / $H_2N \cdot \langle\rangle - \langle\rangle \cdot NH_2$

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{20}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$. *B.* Beim Leiten von Schwefeldioxyd über noch etwas feuchtes meri-Diphenochinon-(4.4')-bis-dimethylimoniumchlorid (Bd. XIII, S. 222) (Willstätter, Kalb, *B.* **37**, 3770). Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (Bd. XIII, S. 221) und rauchender Schwefelsäure (ca. 12% SO_3) bei 160° bis 170° (W., K.). — Sechsseitige Blättchen (aus heißer verdünnter Essigsäure), Rhomboeder oder Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 261,5° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — Ammoniumsalz. Blättchen. — **Natriumsalz.** Blättchen oder biegsame Haare, die sich nach einiger Zeit in Blättchen umwandeln. — **Kaliumsalz.** Blättchen.

Verbindung $C_{29}H_{26}O_6N_4S_2 = (HO_3S)(H_2N)C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2)(SO_3H)$ bezw. desmotrope Form (vgl. die analoge Anilinverbindung, Bd. XII, S. 204). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzidin-sulfonsäure-(3) (Reitzenstein, Privatmitteilung) und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Pyridin + Wasser (Reitzenstein, Rothschild, *J. pr.* [2] **73**, 269). — $C_{29}H_{26}O_6N_4S_2 + HCl$. Grün. F: 245—255°. Unlöslich oder sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge.

4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), N.N'-Diacetyl-benzidin-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{16}O_5N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Man stellt aus Benzidin-sulfonsäure-(3) das Natriumsalz dar und erhitzt es mit Essigsäureanhydrid (ZEHRA, *B.* **23**, 3460). — $NaC_{16}H_{15}O_5N_2S$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

5.3'(= 5.5')-Dinitro-4.4'-diamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), 5.3'(= 5.5')-Dinitro-benzidin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_7N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Diacetylderivats (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (1:2) auf siedendem Wasserbade (Z., *B.* **23**, 3461). — Dunkelrote Masse. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in verd. Mineralsäuren. — $KC_{12}H_9O_7N_4S + H_2O$. Hellrote Nädelchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

SO_3H; $H_2N\cdot C_6H_2 - C_6H_2\cdot NH_2$; O_2N, NO_2

N.N'-Diacetylderivat $C_{16}H_{14}O_9N_4S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Tl. Natriumsalz der N.N'-Diacetyl-benzidin-sulfonsäure-(3), gelöst in 5 Tln. konz. Schwefelsäure, mit der berechneten Menge Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, bei $+5^0$ (Z., *B.* **23**, 3460). — Orangegelbe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $KC_{16}H_{13}O_9N_4S$. Gelbe Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4.5.3'.4' (= 4.5.4'.5')-Tetraamino-diphenyl-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{14}O_3N_4S$, Formel I. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 5.3'-Dinitro-benzidin-sulfonsäure-(3) (s. o.) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (Z., *B.* **23**, 3462). — Gibt mit Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) das Azin der Formel II (Syst. No. 4174). — Kaliumsalz. Krystalle. — $C_{12}H_{14}O_3N_4S + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Sowohl trocken als auch in Lösung sehr beständig.

I. $H_2N\cdot C_6H_2(SO_3H)(NH_2) - C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$

II. $OC\langle C(OH)\cdot C(:N)\ldots C(OH)\cdot C(:N)\rangle$ ... (Azin mit SO_3H) ... $\langle C - C(OH) \ldots C - C(OH)\rangle CO$

3. *Aminoderivat der Diphenyl-sulfonsäure-(4?)* $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4'-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(4?) $C_{12}H_{11}O_3NS = H_2N\cdot C_6H_4 - C_6H_4\cdot SO_3H(?)$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130^0 (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* **49**, 380). — Schmilzt oberhalb 300^0 unter Zersetzung. Kaum löslich in siedendem Wasser. — $NaC_{12}H_{10}O_3NS + 2H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{10}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{13}H_{12}O_3S$.

1. *Aminoderivate der Diphenylmethan-sulfonsäure-(2?)* $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Vgl. auch unten No. 2.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-sulfonsäure-(2)(?) $C_{17}H_{22}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf ein äquimolekulares Gemenge von Dimethylanilin und N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 183793; *C.* **1907** II, 276). — Krystallinisch. Leicht löslich in Mineralsäuren. — Natriumsalz. Nadeln.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N(CH_3)_2$ (?)

4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-diphenylmethan-sulfonsäure-(2)(?) $C_{19}H_{26}O_3N_2S = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf das äquimolekulare Gemenge von Diäthylanilin und N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (A.-G. f. A., D. R. P. 183793; *C.* **1907 II**, 276). — Krystallinisch. Der vorangehenden Verbindung sehr ähnlich.

2. *Aminoderivat der Diphenylmethan-sulfonsäure-(2) oder der Diphenylmethan-sulfonsäure-(3)* $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Vgl. auch oben No. 1.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{17}H_{22}O_3N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethyl-

amino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit Schwefelsäuremonohydrat (unter allmählichem Zusatz von rauchender, 25% SO_3 enthaltender Säure) auf 110° (GEIGY & Co., D. R. P. 65017, 88085; *Frdl.* **3**, 116; **4**, 219). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: *Schultz Tab.* No. 531; G. & Co., D. R. P. 65017, 88085; D. R. P. 121836; *C.* **1901** II, 78. — Natriumsalz. Nadeln (G. & Co., D. R. P. 65017, 88085).

3. ***Aminoderivat der Diphenylmethan-α-sulfonsäure*** $C_{13}H_{12}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H$.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-α-sulfonsäure $C_{17}H_{22}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Natriumdisulfitlösung; man fällt mit Kochsalz oder konz. Natronlauge und zerlegt das gefällte Salz mit nicht überschüssiger Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 67434; *Frdl.* **3**, 80; WEIL, *B.* **27**, 1405). Die freie Säure entsteht beim Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit einer wäßr. Lösung von Schwefeldioxyd (B. & Co., D. R. P. 69948; *Frdl.* **3**, 81). — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 120°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (W.). — Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig erfolgt Spaltung in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Schwefeldioxyd (B. & Co., D. R. P. 67434; W.). — Natriumsalz. Blättchen (B. & Co., D. R. P. 67434; W.).

3. Aminoderivat einer 3.3'-Dimethyl-diphenyl-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-sulfonsäure-(x), 3.3'-Dimethyl-benzidin-sulfonsäure-(x), o-Tolidin-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{16}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben einer o-Tolidin-disulfonsäure-(x.x') (S. 797) beim Erhitzen von saurem o-Tolidinsulfat auf 220°; man trennt die beiden Produkte, indem man ihre Lösung schwach essigsauer macht, wobei nur die Monosulfonsäure ausfällt (BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* **2**, 406; GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2473). Beim Erhitzen von o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) mit konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat, neben o-Tolidin-disulfonsäure-(x.x') (G., D.). — Körniger Niederschlag. Schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (B. & Co.; G., D.). — $Ba(C_{14}H_{15}O_3N_2S)_2 + 4H_2O$. Krusten (G., D.).

e) Aminoderivate einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_3S$.

2-Amino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-stilben-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 194) durch Zinnchlorür in warmem Alkohol und rauchender Salzsäure (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2293). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206—207°. Schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und siedendem Alkohol mit blauer Fluorescenz.

2-Acetamino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid $C_{16}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid und siedendem Acetanhydrid (U., G., *B.* **41**, 2293). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther und Benzol.

f) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-20}O_3S$.

1-Amino-2-[4-amino-phenyl]-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{16}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2154) mit Zinn und heißer Salzsäure (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 21). Durch Kochen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und Erwärmen des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit starker Salzsäure im Wasserbade (B., S., *J. pr.* [2] **81**, 5, 23). — Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge (B., S.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° wird die Sulfogruppe abgespalten (B., S.).

NH_2 · NH_2 · SO_3H

g) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3S$.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{19}H_{16}O_3S$.

1. ***Aminoderivate der Triphenylmethan-sulfonsäure-(2)*** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4-Nitro-4′.4″-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{37}H_{37}O_{11}N_3S_3 = [HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NO_2$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (S. 731) und nitriert die (nicht näher beschriebene) 4′.4″-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (GEIGY & Co., D. R. P. 93701; *Frdl.* **4**, 188). — Liefert bei der Oxydation einen rein grünen, alkaliechten Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Krystalle.

5-Nitro-4′.4″-bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{37}H_{37}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. 5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) mit 2 Mol.-Gew. Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) (Höchster Farbw., D. R. P. 175825, 175826; *C.* **1906** II, 1749). — Einw. von konz. Schwefelsäure: H. F., D. R. P. 175826.

$[C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)(NO_2)$

4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{23}H_{27}O_3N_3S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 6 g 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit 4 g Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688), 4 g konz. Schwefelsäure und 120 g Wasser am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Blaufärbung mit Essigsäure; man neutralisiert die nach längerem Stehen abfiltrierte und mit wenig Zinkstaub geschüttelte Lösung nahezu mit Natronlauge und fällt die gekühlte Lösung durch konz. Natriumacetatlösung (FRITSCH, *B.* **29**, 2300; vgl. GEIGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* **4**, 212). — Farblose Nädelchen, die sich an der Luft rasch blau färben (F.).

4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2), N.N.N′.N′.N″.N″-Hexamethyl-paraleukanilin-sulfonsäure-(2) $C_{25}H_{31}O_3N_3S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) in verd. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* **3**, 131). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Essigsäure einen blauvioletten alkaliechten Säurefarbstoff. — Natriumsalz. Krystalle.

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-[2-nitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{29}H_{30}O_8N_4S_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2′-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4′) (S. 709) in Schwefelsäuremonohydrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 189939; *C.* **1907** II, 2010). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure einen grünen Säurefarbstoff.

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-[2.6-dinitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{29}H_{29}O_{10}N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2′.6′-Dinitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4′) (S. 710) in Schwefelsäuremonohydrat (B. A. S. F., D. R. P. 186989; *C.* **1907** II, 1670). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Natronlauge. — Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein intensiv grüner Säurefarbstoff (vgl. *Schultz, Tab.* No. 542).

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_3H$

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-[2.6-diamino-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{29}H_{33}O_6N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4′.4″-Bis-dimethylamino 4-[2.6-dinitro-

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot SO_3H$

4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) (B. A. S. F., D. R. P. 189936; *C.* **1907** II, 2008). — Gibt mit Diazoverbindungen nachchromierbare Monoazofarbstoffe.

5-Amino-4'-äthylbenzylamino-4''-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) $C_{37}H_{39}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sulfuriert 5-Nitro-4'.4''-bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) und reduziert die entstandene Verbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 175825; *C.* **1906** II, 1749). — Liefert durch Diazotierung, Kuppelung mit Salicylsäure und Oxydation des erhaltenen Produktes einen grünen Farbstoff.

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4 > CH\cdot C_6H_3(SO_3H)(NH_2) < C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$$

2. ***Aminoderivat der Triphenylmethan-sulfonsäure-(3)*** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) $C_{23}H_{26}O_3N_2S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) mit Dimethylanilin und Kaliumdisulfat auf 120—150° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 25373; *Frdl.* 1, 119). Bei der Reduktion von 4.'4''-Bis-dimethyl-amino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(3) (S. 856) (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2053). — Verkohlt, ohne zu schmelzen (N., G.). Löslich in Wasser (A.-G. f. A.; N., G.).

3. ***Aminoderivate der Triphenylmethan-sulfonsäure-(4)*** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

2-Chlor-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4?) $C_{23}H_{25}O_3N_2ClS = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H(?)$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 2''-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 277) in Chloroform mit Chlorsulfonsäure im Wasserbade (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2048). — Durch Oxydation mit Bleidioxyd entsteht ein blaugrüner Farbstoff, der etwas blauer färbt, als die nicht sulfurierte Verbindung Setoglaucin (Bd. XIII, S. 748). — $Ca(C_{23}H_{24}O_3N_2ClS)_2 + 11 H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

3-Nitro-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{23}H_{25}O_5N_3S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 4''-Chlor-3''-nitro-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 280) mit 30%iger Kalium-sulfitlösung und Alkohol im Einschmelzrohr auf 140° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156; *A.* **294**, 382). Das Natriumsalz wird erhalten durch Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) mit Dimethylanilin in Gegenwart von entwässerter Oxalsäure auf 120—130° und Behandeln der Schmelze mit Sodalösung (E. E., H. E.). — Die freie Sulfonsäure ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. — Durch Oxydation mit Bleidioxyd entsteht ein grüner Säurefarbstoff. — Natriumsalz. Weiße Blättchen, die sich an der Luft leicht grün färben.

3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{23}H_{27}O_3N_3S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4'.4''-bis-di-methylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (E. E., H. E., D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (S. 861) mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf 120—130° (E. E., H. E.). — Ammoniumsalz. Schwer löslich. — Die Alkalisalze krystallisieren in weißen Blättchen, die sich an der Luft bald grün färben.

3-Amino-4'.4''-bis-diäthylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{27}H_{35}O_3N_3S = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Kaliumsalz der 3-Nitro-benz-aldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) mit 3 Tln. Diäthylanilin, 1 Tl. $ZnCl_2$ und 1/2 Tl. konz. Schwefelsäure zuerst im Wasserbade, dann 14 Stdn. auf 110° und reduziert die erhaltene Nitroverbindung mit Zinkstaub oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (E. E., H. E., *A.* **294**, 383, 392; vgl. D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156). Durch Schmelzen von 3-Amino-benzaldehyd-sulfon-säure-(4) (S. 861) mit Diäthylanilin und entwässerter Oxalsäure (E. E., H. E.). — Die freie Sulfonsäure kann der alkal. Lösung durch Chloroform entzogen werden; sie ist leicht löslich

in Alkohol, schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser; leicht löslich in Säuren, auch in verd. Essigsäure. — Bei der Oxydation mit Bleidioxyd entsteht ein grüner Säurefarbstoff. — Das Ammoniumsalz ist schwer löslich; die Alkalisalze bilden weiße Blättchen, die sich an der Luft grün färben.

4. ***Aminoderivate der Triphenylmethan-α-sulfonsäure*** $C_{19}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_3C \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 198).

4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfonsäure (Malachitgrünleukosulfonsäure) $C_{23}H_{26}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* **54** [1921], 2527. — *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von 4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 743) in möglichst wenig Wasser, bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* **38**, 3495). — Schwach grüngefärbte Krystalle mit $2^1/_2$ H_2O, die sich allmählich intensiv grün färben (D., WEIL).

4.4′-Bis-diäthylamino-triphenylmethan-α-sulfonsäure (Brillantgrünleukosulfonsäure) $C_{27}H_{34}O_3N_2S = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* **54** [1921], 2527. — *B.* Man fällt eine Lösung von Brillantgrün $[C_{27}H_{33}N_2]HSO_4$ (Bd. XIII, S. 746) mit Ammoniak, nimmt die Fällung mit Äther auf und leitet Schwefeldioxyd im Überschuß in die äther. Lösung (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 308). Das Sulfat (s. u.) entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von Brillantgrün (H., O.). — Farblos. Wird aus Alkohol durch Äther gefällt; F: 154°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; in Wasser schwer löslich mit saurer Reaktion (H., O.). — Die wäßr. Lösung färbt sich beim Erhitzen grün (H., O.). Säuren und Alkalien spalten Schwefeldioxyd ab (H., O.). — $C_{27}H_{34}O_3N_2S + H_2SO_4$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 137° unter Gasentwicklung und Grünfärbung; löslich in Wasser mit saurer Reaktion; löslich in Chloroform und in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (H., O.).

4.4′.4″-Triamino-triphenylmethan-α-sulfonsäure, Paraleukanilin-α-sulfonsäure (Parafuchsinleukosulfonsäure) $C_{19}H_{19}O_3N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* **54** [1921], 2527. — *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von Pararosanilin (Bd. XIII, S. 750), bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* **38**, 3493, 3494; vgl. WIE., SCH., *B.* **54**, 2529). Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von Parafuchsin (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 310). — Paraleukanilin-α-sulfonsäure krystallisiert in Nadeln mit 3 H_2O und in Blättchen mit 1 H_2O; das Trihydrat geht beim Liegen im Vakuumexsiccator langsam in das Monohydrat über (WIE., SCH., *B.* **54**, 2529, 2537; vgl. D., WEIL). Das Monohydrat ist schwer löslich in Wasser und Alkohol (D., WEIL). Beim Erhitzen von Paraleukanilin-α-sulfonsäure auf mehr als 90°, beim Kochen der wäßr. Suspension oder bei der Einw. von verd. Sodalösung entsteht das Farbsalz des Pararosanilins mit Paraleukanilin-α-sulfonsäure (s. u.) (WIE., SCH., *B.* **54**, 2529, 2530, 2540; vgl. D., WEIL). — Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes liefert in Gegenwart von schwefliger Säure mit Aldehyden eine blaurote Farbreaktion („Fuchsinschwefligsäure-Reagens" auf Aldehyde) (H., O., *B.* **33**, 311; vgl. WIE., SCH., *B.* **54**, 2530, 2532, 2544, 2546). — $C_{19}H_{19}O_3N_3S + HCl + 2H_2O$. Fast weiße mikrokrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (H., O.).

Farbsalz des Pararosanilins mit Paraleukanilin-α-sulfonsäure $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3[C_{19}H_{18}N_3]$ (vgl. WIE., SCH., *B.* **54** [1921], 2530). *B.* Beim Erhitzen der Paraleukanilin-α-sulfonsäure auf mehr als 90°, oder beim Behandeln derselben mit siedendem Wasser oder verd. Sodalösung (D., WEIL, *B.* **38**, 3493, 3494). — Metallisch grünglänzende Krystalle; schwer löslich in Alkohol und Wasser (D., WEIL). Zeigt bei 160° keine Veränderung; beim Kochen mit Natronlauge entsteht Pararosanilin (D., WEIL).

4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfonsäure (Krystallviolettleukosulfonsäure) $C_{25}H_{31}O_3N_3S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* **54** [1921], 2543. — *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 755), bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* **38**, 3495). Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von Krystallviolett $[C_{25}H_{30}N_3]Cl$ (Bd. XIII, S. 756) (KÄSTLE, *Am.* **42**, 296). — Schwach violett gefärbte Krystalle mit 3 H_2O (WIE., SCH.; vgl. D., WEIL). Verliert beim Liegen an der Luft leicht Krystallwasser und färbt sich violett unter Bildung des Farbsalzes des Krystallvioletts mit Krystallviolettleukosulfonsäure (D., WEIL; vgl. WIE., SCH.). Beim Behandeln mit Sodalösung entsteht zunächst dasselbe Salz, darauf 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (D., WEIL; vgl. WIE., SCH.). — $C_{25}H_{31}O_3N_3S + HCl$. Wurde nur in Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung wird beim Kochen auch in Abwesenheit von Luft blau, in der Kälte wieder farblos (K.).

2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{20}H_{18}O_3S$.

1. ***Aminoderivat der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] **75**, 409). — Pulver. — Durch Oxydation mit Chloranil in alkoh.-essigsaurer Lösung entsteht eine grüne Farbstofflösung.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)(NH_2)$ [Formel: H_3C, SO_3H oben, NH_2 unten]

2. ***Aminoderivat der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{24}H_{28}O_3N_2S$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% Anhydridgehalt) auf eine Lösung von 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 282) in konz. Schwefelsäure (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2044). — Gibt bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff. — $Ba(C_{24}H_{27}O_3N_2S)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Färbt sich an der Luft grün.

3. ***Aminoderivate der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5) $C_{24}H_{28}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und p-toluolsulfonsaurem Natrium (Bd. XI, S. 99) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LEONHARDT & Co., D. R. P. 128086; *Frdl.* **6**, 260; *C.* **1902** I, 447). — Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme entsteht 4'.4''-Bis-dimethyl-amino-2-methyl-triphenylmethan-disulfonsäure-(3.5) (S. 798). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ [Formel: CH_3 oben, SO_3H unten]

3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5) $C_{24}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethyl-amino-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Ölbade auf 150° (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] **75**, 406). — F: 70°. — Bei der Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)(SO_3H)$ [Formel: H_3C, NH_2 oben, SO_3H unten]

4. ***Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

6-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{24}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] **75**, 409). — Sintert bei 130°. — Läßt sich zu einem blauen Farbstoff oxydieren.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot SO_3H$ [Formel: CH_3 oben, NH_2 unten]

5. ***Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6) $C_{24}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 97106; *Frdl.* **5**, 201) oder in Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] **75**, 407). — F: 210°; schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., SCH.). — Läßt sich zu einem blaugrünen Farbstoff oxydieren (R., SCH.). Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Sättigen der Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd unter Zugabe von Kupferpulver in der Kälte entsteht 4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4)-sulfonsäure-(6) (S. 883) (B. & Co.).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H) \cdot NH_2$ [Formel: CH_3 oben, SO_3H unten]

6. ***Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan-α-sulfonsäure*** $C_{20}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot SO_3H$.

4.4′.4″-Triamino-3-methyl-triphenylmethan-α-sulfonsäure, Leukanilin-α-sulfonsäure (Fuchsinleukosulfonsäure) $C_{20}H_{21}O_3N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C(SO_3H) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von Fuchsin (Bd. XIII, S. 765) (Kastle, *Am.* **42**, 296). — $C_{20}H_{21}O_3N_3S + HCl$. Wurde nur in Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes wird beim Kochen auch in Abwesenheit von Luft rot, in der Kälte wieder farblos.

7. ***Aminoderivat der 4-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3)*** $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{28}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% Anhydridgehalt) auf eine Lösung von 4′.4″-Bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 282) in konz. Schwefelsäure (Noelting, Gerlinger, *B.* **39**, 2045). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen gelbstichig grünen Farbstoff. — $NaC_{24}H_{27}O_3N_2S + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

3. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{22}H_{22}O_3S$.

1. ***Aminoderivat der 2.2′.2″-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3)*** $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

5-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-2.2′.2″-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) $C_{26}H_{33}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-2.2′-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 719) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Reitzenstein, Schwerdt, *J. pr.* [2] **75**, 410). — F: ca. 140°. — Gibt, mit Chloranil behandelt, eine grünliche Lösung.

2. ***Aminoderivat der 2.2′.2″-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5)*** $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

3-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-2.2′.2″-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5) $C_{26}H_{33}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-2.2′-dimethyl-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Reitzenstein, Schwerdt, *J. pr.* [2] **75**, 408). — Krystallpulver (aus Alkohol).

3. ***Aminoderivat der 2.2′.3″-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4″)*** $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

6″-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-2.2′.3″-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4″) $C_{26}H_{33}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-2.2′-dimethyl-benzhydrol mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in Salzsäure (Reitzenstein, Schwerdt, *J. pr.* [2] **75**, 411). — Krystalle (aus Toluol-Gasolin). Schmilzt oberhalb 220°.

4. ***Aminoderivat der 2.2′.3″-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6″)*** $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4″-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-2.2′.3″-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6″) $C_{26}H_{33}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4′-Bis-dimethylamino-2.2′-dimethyl-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in Salzsäure (Reitzenstein, Schwerdt, *J. pr.* [2] **75**, 408). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin).

h) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3S$.

Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{23}H_{18}O_3S$.

1. *Aminoderivat der 2 - Benzhydryl - naphthalin - sulfonsäure - (4)* $C_{23}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$.

1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(4), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-4-sulfo-naphthyl-(2)]-methan $C_{27}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit dem Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 98546; *Frdl.* **5**, 204). — Sulfat. Farblose Nädelchen.

NH₂ / ·CH[C₆H₄·N(CH₃)₂]₂ / SO₃H

2. *Aminoderivat der 2 - Benzhydryl - naphthalin - sulfonsäure - (5)* $C_{23}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$.

1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(5), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-5-sulfo-naphthyl-(2)]-methan $C_{27}H_{29}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* **5**, 202). — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure, Einleiten von schwefliger Säure in die Diazoniumsalzlösung und Eintragen von Kupferpulver in 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 883) überführen.

NH₂ / ·CH[C₆H₄·N(CH₃)₂]₂ / SO₃H

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$.

1. *Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.3)* $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 199). Vgl. auch No. 3, S. 781.

4-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Anilin-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_7O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) (HEINZELMANN, *A.* **188**, 170). Aus 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 201) und alkoh. Ammoniak bei 160—180° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3806). Aus Anilin-sulfonsäure-(4) (S. 695) und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3413). Beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(4) (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 164) oder von Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) (ZANDER, *A.* **198**, 17) mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180°. Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar, behandelt seine Lösung mit Schwefelwasserstoff und dunstet die Lösung der Säure zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure ein (Z., *A.* **198**, 2). — Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O (HEINZELMANN, *A.* **188**, 170), 2 H_2O (Z., *A.* **198**, 2). Anilin-disulfonsäure-(2.4) zersetzt sich oberhalb 120° (HEI, *A.* **188**, 170). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HEI., *A.* **188**, 170), unlöslich in Äther (Z.). Acidität, gemessen durch die Farbveränderung von Methylorange: VELEY, *Soc.* **91**, 166. Gibt man 1 Mol.-Gew. Brom zu einer wäßr. Lösung von Anilin-disulfonsäure-(2.4), so scheidet sich 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) aus, aus dem Filtrat lassen sich 6-Brom-anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 779) und 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 707) gewinnen (Z.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoh. Lösung der Anilin-disulfonsäure-(2.4) entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202) (HEI., *A.* **188**, 174; Z.; vgl. DREBES, *B.* **9**, 552). Über Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 263. — Die neutralen Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, die sauren etwas schwerer (HEI., *A.* **188**, 170; Z.). —

SO₃H / ·SO₃H / NH₂

$NH_4C_6H_6O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln, die sich an der Luft röten (Z.). — $(NH_4)_2C_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Sechsseitige Säulen (Z.). — $KC_6H_6O_6NS_2 + H_2O$. Nadeln (Z.). — $K_2C_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Vier- und sechsseitige Säulen (HEINZELMANN, *A.* **190**, 226). — $AgC_6H_6O_6NS_2$. Tafeln oder Nadeln, die sich im Licht schwärzen (Z.). — $Ag_2C_6H_5O_6NS_2$. Prismen, die im Licht schwarz werden (Z.). — $Ca(C_6H_6O_6NS_2)_2$. Nadeln oder Blättchen (Z.). — $CaC_6H_5O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln (Z.). — $Ba(C_6H_6O_6NS_2)_2 + H_2O$ (HEI., *A.* **190**, 226). Nadeln (Z.). — $BaC_6H_5O_6NS_2 + 3H_2O$. Tafeln (HEI., *A.* **188**, 171; Z.). — $Pb(C_6H_6O_6NS_2)_2 + 1H_2O$ (Z.). — $Pb(C_6H_6O_6NS_2)_2 + 6H_2O$. Tafeln (HEI., *A.* **188**, 171; Z.). — $PbC_6H_5O_6NS_2 + 2H_2O$. Krusten (HEI., *A.* **188**, 171; Z.).

Diamid $C_6H_9O_4N_3S_2 = H_2N \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3)-diamid (Bd. XI, S. 201) (P. FISCHER, *B.* **24**, 3806). — Blättchen (aus Wasser). F: 235°.

4-Anilino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Diphenylamin-disulfonsäure-(2.4) $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit der berechneten Menge Anilin in Glycerinlösung mehrere Stunden am Rückflußkühler (P. FISCHER, *B.* **24**, 3807). — Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_9O_6NS_2 + 3H_2O$. Amorph.

Dianilid $C_{24}H_{21}O_4N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin (P. FISCHER, *B.* **24**, 3807). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser.

5-Brom-4-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), 6-Brom-anilin-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_6O_6NBrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu einer wäßr. Lösung von Anilin-disulfonsäure-(2.4), neben anderen Produkten (ZANDER, *A.* **198**, 12). — Nadeln mit 1 H_2O, die an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2C_6H_4O_6NBrS_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Prismen. — $K_2C_6H_4O_6NBrS_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_6H_5O_6NBrS_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $BaC_6H_4O_6NBrS_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_6H_5O_6NBrS_2)_2 + 5H_2O$. Zersetzt sich oberhalb 150°.

[Formel: Benzolring mit SO_3H (oben), SO_3H (rechts), NH_2 (unten), Br (links)]

5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Anilin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_7O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (HEINZELMANN, *A.* **188**, 167). — Vier- und sechsseitige Säulen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die kalte verdünnte wäßrige Lösung der Anilin-disulfonsäure-(3.5) entstehen Monobrom-anilin-disulfonsäure (s. u.) und Dibrom-anilin-disulfonsäure (S. 780), mit 2 und mehr Mol.-Gew. Brom entsteht neben der Dibrom-anilin-disulfonsäure Bromanil (Bd. VII, S. 642). Beim Behandeln von Anilin-disulfonsäure-(3.5) in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202). — Die neutralen Salze sind leichter löslich als die sauren. — $NH_4C_6H_6O_6NS_2$. Säulen. — $NH_4C_6H_6O_6NS_2 + xH_2O$. Nadeln. Verwittert rasch. — $(NH_4)_2C_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $KC_6H_6O_6NS_2 + H_2O$. Nadeln oder Säulen. — $K_2C_6H_5O_6NS_2 + 3H_2O$. Oktaeder, die rasch verwittern. — $K_2C_6H_5O_6NS_2 + 4H_2O$. Luftbeständige Säulen. — $Ag_2C_6H_5O_6NS_2$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_6H_6O_6NS_2)_2 + 5H_2O$. Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_6H_5O_6NS_2 + 3^1/_2H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_6O_6NS_2)_2 + 6H_2O$. Säulen. — $PbC_6H_5O_6NS_2 + 3^1/_2H_2O$. Sechsseitige Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formel: Benzolring mit SO_3H (oben), SO_3H (rechts), H_2N (links)]

2 oder 4-Brom-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), 4 oder 2-Brom-anilin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_6O_6NBrS_2$, Formel I oder II. *B.* Neben 2.4- oder 2.6-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(3.5) (S. 780) bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu einer kalten verdünnten wäßrigen Lösung von Anilin-disulfonsäure-(3.5); man führt das Säuregemisch in Bariumsalze über, stellt aus diesen die Ammoniumsalze her und trennt durch fraktionierte Krystallisation, wobei das Salz der Dibromsäure sich zuerst ausscheidet (HEINZELMANN, *A.* **188**, 179). — Prismen mit $2^1/_2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2C_6H_4O_6NBrS_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_6H_4O_6NBrS_2 + 8H_2O$. Nadeln. Verwittert an der Luft. — $PbC_6H_4O_6NBrS_2 + 3H_2O$. Prismen.

[Formel I: Benzolring mit SO_3H (oben), Br, SO_3H, H_2N; Formel II: Benzolring mit SO_3H (oben), SO_3H (rechts), Br (unten), H_2N (links)]

2.4 oder 4.6-Dibrom-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), 2.4 oder 2.6-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_5O_6NBr_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Aus Anilin-disulfonsäure-(3.5) in verdünnter wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom neben der monobromierten Säure (S. 779) oder mit 2 Mol.-Gew. Brom neben Bromanil (HEINZELMANN, *A.* **188**, 179). — Prismen mit 4 H_2O. Leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2C_6H_3O_6NBr_2S_2$. Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2C_6H_3O_6NBr_2S_2$. Prismen. — $BaC_6H_3O_6NBr_2S_2 + 8H_2O$. Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. Verwittert rasch an der Luft. — $PbC_6H_3O_6NBr_2S_2 + 3H_2O$. Prismen.

I. SO_3H / $\cdot Br$ / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / Br II. SO_3H / $Br\cdot$ / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / Br

2.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Phenylendiamin-(1.4)-disulfonsäure-(2.6) $C_6H_8O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4′) (Syst. No. 2187) mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure, neben Sulfanilsäure (JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1368). Aus p-Phenylendiamin-sulfat (Bd. XIII, S. 70) und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei 140° (REVERDIN, DE LA HARPE, D. R. P. 47426; *Frdl.* **2**, 312). — Nädelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 14,5° lösen 22,9 Tle. Disulfonsäure; ziemlich löslich in verd. Alkohol, sehr wenig löslich in reinem Alkohol, unlöslich in Äther (R., DE LA H.). Brom färbt die wäßr. Lösung erst grasgrün, dann olivbraun (R., DE LA H.). Liefert eine sehr beständige (R., DE LA H.; J., N.) Diazoverbindung, welche mit Naphtholen tief dunkelblaue Farbstoffe erzeugt (R., DE LA H.). Mit rauchender Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (J., N.). — Die Salze färben sich in feuchtem Zustande oder in Lösung durch Oxydation an der Luft braunrot; die Alkali- und Erdalkalisalze geben blau fluorescierende Lösungen; Oxydationsmittel färben die Lösungen intensiv violett; Silbernitrat wird reduziert (R., DE LA H.). — $NaC_6H_7O_6N_2S_2 + 3H_2O$ (R., DE LA H.). — $NaC_6H_7O_6N_2S_2 + 6H_2O$ (R., DE LA H.). — Neutrales Bariumsalz. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 11,9 Tle. wasserfreies Salz (R., DE LA H.).

SO_3H / $\cdot NH_2$ / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$

4.6-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_8O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) oder dessen Salzen mit soviel rauchender Schwefelsäure auf 70—130°, daß auf 1 Mol.-Gew. der Base mindestens 2 Mol.-Gew. SO_3 kommen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78834; *Frdl.* **3**, 43; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202016; *C.* **1908** II, 1223). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 78834). — Versetzt man eine sodaalkalische Lösung von Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt dann unter Kühlung in Salzsäure ein, so bildet sich die entsprechende Aminodiazobenzoldisulfonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *C.* **1904** II, 271). Bei Anwendung von mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit wird 4.6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) gebildet (H. F., D. R. P. 158532; *C.* **1905** I, 705). Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) läßt sich durch Kuppelung mit einem Mol. wie auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung in Azofarbstoffe überführen (B. A. S. F., D. R. P. 73369, 76118, 105349; *Frdl.* **3**, 745; **4**, 838; **5**, 616; A.-G. f. A., D. R. P. 202016). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 192, 210, 306. — $CaC_6H_6O_6N_2S_2 + 3H_2O$ (B. A. S. F., D. R. P. 78834).

SO_3H / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / NH_2

2. ***Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.4)*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 202). Vgl. auch No. 3, S. 781.

2-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Anilin-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_7O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XI, S. 203) mit Eisen in essigsaurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 77192; *Frdl.* **4**, 38). Bei 4-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 180° (ZANDER, *A.* **198**, 21; SCHULTZ, *B.* **39**, 3347; vgl. DREBES, *B.* **9**, 552). Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3412). — Krystalle mit 4 H_2O (aus Wasser). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (Z.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoh. Lösung entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202) (Z.). — $(NH_4)_2C_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Sechsseitige Prismen (Z.). — $NaC_6H_6O_6NS_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (B. A. S. F.). — $KC_6H_6O_6NS_2$. Säulen (Z.). — $K_2C_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Warzen. Verwittert an der Luft (Z.). — $Ba(C_6H_6O_6NS_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Blättchen. 100 g wäßr. Lösung von 8° enthalten 2,9682 g wasserfreies Salz

SO_3H / $\cdot NH_2$ / SO_3H

(Z.). — $BaC_6H_5O_6NS_2 + 1^1/_2H_2O$ (Z.). — $Pb(C_6H_6O_6NS_2)_2$. Blättchen (Z.). — $PbC_6H_5O_6NS_2 + H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Z.).

2.6-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_8O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Natriumsulfit um und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 2.6-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202016; *C.* **1908** II, 1223). — Überführung in Azofarbstoffe durch Kuppelung mit Diazoverbindungen: A.-G. f. A.

SO_3H / $H_2N\cdot$ ⌬ $\cdot NH_2$ / SO_3H

3. ***Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Benzol-disulfonsäure sie abzuleiten sind.***

2.5-Dibrom-1-amino-benzol-disulfonsäure-(x.x), 2.5-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(x.x) $C_6H_5O_6NBr_2S_2 = H_2N\cdot C_6HBr_2(SO_3H)_2$. *B.* Man nitriert 1.4-Dibrom-benzol-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XI, S. 203) durch längeres Kochen mit Salpetersäure + etwas Schwefelsäure und behandelt die (nicht näher untersuchte) Dibrom-nitro-benzol-disulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* **187**, 367). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $K_2C_6H_3O_6NBr_2S_2$. Nadeln. Leicht löslich. — $BaC_6H_3O_6NBr_2S_2 + 6H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

3-Nitro-1-amino-benzol-disulfonsäure-(x.x), 3-Nitro-anilin-disulfonsäure-(x.x) $C_6H_6O_8N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204) mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289). — Sehr leicht zerfließliche Masse. Behandelt man die Nitro-amino-benzol-disulfonsäure in absol. Alkohol mit salpetriger Säure und kocht die dabei entstandene Diazoverbindung mit absol. Alkohol, so erhält man x-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204). Die Salze krystallisieren schwer und sind zerfließlich. — $BaC_6H_4O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

3.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.5 oder 2.5) $C_6H_8O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204) mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, *B.* **8**, 290). — Krystalle mit 1 H_2O. Leicht löslich. Beim Destillieren mit Natronkalk entsteht m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33). — $SnC_6H_6O_6N_2S_2 + H_2O$. Nadeln.

I. SO_3H / ⌬ $\cdot SO_3H$ / $H_2N\cdot$ $\cdot NH_2$ — II. SO_3H / $H_2N\cdot$ ⌬ $\cdot NH_2$ / SO_3H

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_7H_8O_6S_2$.

1. ***Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.5)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 205).

4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.5) $C_7H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 734. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) mit Chlorsulfonsäure auf 150° oder mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (RICHTER, *A.* **230**, 331). — Nadeln mit $2^1/_2$ H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol; zerfällt erst bei 290° in Schwefelsäure und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (R.). — $K_2C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol); leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol (R.). — $Ba(C_7H_8O_6NS_2)_2$. Krystallisiert bei raschem Abdampfen in Warzen mit $^1/_2$ H_2O, bei langsamem Verdunsten in Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (R.). — $BaC_7H_7O_6NS_2 + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser (R.). — $PbC_7H_7O_6NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Platten (aus Wasser) (R.).

CH_3 / ⌬ $\cdot SO_3H$ / $HO_3S\cdot$ / NH_2

2. ***Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 206). Vgl. auch No. 3, S. 782.

4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 207) mit Schwefelammonium (KORNATZKI, *A.* **221**, 198). — Prismen mit 2(?) H_2O. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. Die wäßr. Lösung wird nicht durch Brom gefällt.

CH_3 / $HO_3S\cdot$ ⌬ $\cdot SO_3H$ / NH_2

3. ***Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.4) oder der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 204 bezw. 206). Vgl. auch No. 2, S. 781.

5-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.4) oder 3-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_9O_6NS_2$, Formel I oder II. *B.* Neben 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 722) beim Erhitzen von m-Toluidin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure; man gießt in die sechsfache Menge Wasser, wonach die Monosulfonsäure abfiltriert wird; die Disulfonsäure befindet sich im Waschwasser und in den Mutterlaugen der Monosulfonsäure (LORENZ, *A.* **172**, 185, 188). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (L.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 618. — $Ba(C_7H_8O_6NS_2)_2 + 12^1/_2H_2O$(?). Nadeln (L.). — $PbC_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Krusten. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (L.).

I. CH_3; $\cdot SO_3H$; $H_2N\cdot$; SO_3H II. CH_3; $HO_3S\cdot$; $\cdot SO_3H$; $\cdot NH_2$

4. ***Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.4)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 207).

6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4) $C_7H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) mit Chlorsulfonsäure beim Erhitzen schließlich auf 160° (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 745). — Nadeln. Schwer löslich. Durch Eliminierung der NH_2-Gruppe in Toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XI, S. 207) überführbar. — $K_2C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich. — $BaC_7H_7O_6NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich.

CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot SO_3H$; SO_3H

5. ***Aminoderivate der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 207).

2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$ bis 1-stdg. Erhitzen von 5 g 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 726) mit 16 g stark rauchender Schwefelsäure auf 150—170° (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2992; HASSE, *A.* **230**, 287). Aus 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure beim Erhitzen bis auf 160° (H.). — Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (N., W.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 617. — Zerfällt bei 240° in Schwefelsäure und 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (H.). Beim Behandeln der konzentrierten wäßrigen Lösung der 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) mit nitrosen Gasen unter Kühlung entsteht die entsprechende Diazotoluoldisulfonsäure $C_7H_6O_6N_2S_2$ (Syst. No. 2202) (H.). — $Na_2C_7H_7O_6NS_2 + 6H_2O$. Tafeln (H.). — $K_2C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol; wird bei 160° wasserfrei (H.). — $CaC_7H_7O_6NS_2 + 5H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $Ba(C_7H_8O_6NS_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $BaC_7H_7O_6NS_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem und kaltem Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (H.). — $Pb(C_7H_8O_6NS_2)_2 + 6^1/_2H_2O$. Säulen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Bleisalz (H.). — $PbC_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Säulen. Unlöslich in Alkohol (H.).

CH_3; $\cdot NH_2$; $HO_3S\cdot$; $\cdot SO_3H$

4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 734. — Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 180—200°, neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 723) (v. PECHMANN, *A.* **173**, 195, 217). Man erhitzt 20 g trockne 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit 14 g Chlorsulfonsäure 2 Stunden auf 120° und dann noch 2 Stunden auf 140—160° (RICHTER, *A.* **230**, 315). — Warzen mit $1H_2O$ (v. P.), Nadeln mit $2H_2O$ (R.); wird bei 120° wasserfrei (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (v. P.; R.). Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 200° oder mit Wasser auf 140° in Schwefelsäure und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (R.). Läßt sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Behandeln mit nitrosen Gasen diazotieren (R.). — $K_2C_7H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser durch Alkohol; bei Zusatz von mehr Alkohol wird das Salz wasserfrei ausgefällt); sehr leicht löslich in Wasser (R.). — $Ba(C_7H_8O_6NS_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (R.). — $BaC_7H_7O_6NS_2 + 3H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Verliert $2^1/_2H_2O$ bei 180°, den Rest erst bei 5-stdg. Erhitzen auf 210° (R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (v. P.; R.). — $Pb(C_7H_8O_6NS_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (R.). — $PbC_7H_7O_6NS_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.).

CH_3; $HO_3S\cdot$; $\cdot SO_3H$; NH_2

b) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. *Aminoderivate der Naphthalin - disulfonsäure - (1.3)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 211). Vgl. auch No. 9, S. 793.

4 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (1.3), Naphthylamin - (1)- disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) mit Natriumdisulfitlösung bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 92081; *Frdl.* **4**, 528). — Das neutrale Natriumsalz zeigt in wäßr. Lösung schwach blaue Fluorescenz (H. F.). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 172. — Gibt mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die beim Kochen mit verd. Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) liefert (H. F.). In der Diazoverbindung wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Alkaliacetat oder -carbonat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678).

SO_3H · SO_3H · NH_2

5 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (1.3), Naphthylamin-(1)- disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von α-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) oder von N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) mit rauchender Schwefelsäure und Verseifen der hierbei entstandenen (nicht isolierten) N-Acetyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) durch Verdünnen mit Eis und Aufkochen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69555; *Frdl.* **3**, 433). — Sehr leicht löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 69555). — Geht beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 170—180° in die 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) über (B. A. S. F., D.R.P. 73276; *Frdl.* **3**, 488). Kondensation der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Überführung des Kondensationsproduktes in einen Farbstoff der Diphenylnaphthylmethanreihe: BAYER & Co., D.R.P. 97286; *Frdl.* **5**, 202. — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + C_{10}H_9O_6NS_2 + 5H_2O$(?). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B.A.S.F., D.R.P. 69555).

SO_3H · SO_3H · H_2N

6-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(2)- disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben wenig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786), aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 20° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163). Neben Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7) (S. 790) und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788), beim Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) in 4 Tle. rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* **4**, 541; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1194; vgl. auch A., W., *Chem. N.* **62**, 164). Durch längeres Kochen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) mit verd. Mineralsäuren (BAYER & Co., D.R.P. 80878; *Frdl.* **4**, 578). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 160—180° 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 75469; *Frdl.* **3**, 691). Verwendung zur Herstellung von Oxazinfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483, von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 162180; *C.* **1905** II, 865.

SO_3H · H_2N · SO_3H

6 - Äthylamino - naphthalin - disulfonsäure - (1.3), N - Äthyl - naphthylamin - (2)- disulfonsäure-(5.7) $C_{12}H_{13}O_6NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfurierung von Äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 100° bis 120° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* **4**, 1002). — Leicht löslich. Die alkal. Lösung fluoresciert blaugrün. Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien 6-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 824).

6-[2.4-Dinitro-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{16}H_{11}O_{10}N_3S_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. o.) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) unter Zusatz von Natronlauge und Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 214658; *C.* **1909** II, 1513). — Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium in Gegenwart von Ammoniumchlorid entsteht N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. u.).

6 - [4 - Nitro - 2 - amino - anilino] - naphthalin - disulfonsäure - (1.3), N - [4 - Nitro-2-amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{16}H_{13}O_8N_3S_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. o.) und Schwefelnatrium in Gegenwart von Ammoniumchlorid in wäßr. Alkohol bei ca. 50° (G. f. ch. I., D. R. P. 214658; *C.* **1909** II, 1513). — Dinatriumsalz. Rote Blättchen.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8), β-Naphthylamin-γ-disulfonsäure, β-Naphthylamindisulfonsäure G, „Amido-G-Säure", $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt schwefelsaures β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20—30% Anhydridgehalt) auf 110—140°, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst (GANS & Co., D. R. P. 35019; *Frdl.* **1**, 382; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 92). Durch mehrmonatiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei höchstens 20° (A., W., *Chem. N.* **62**, 163). Neben hauptsächlich entstehender Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) (S. 787), bei 16—20-stdg. Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei höchstens 20° (A., W., *Chem. N.* **62**, 164). Beim Erhitzen der Alkalisalze der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) im Ammoniakstrom auf 200—250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak auf über 100° (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 358). — Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (G. & Co.). — Liefert eine Diazoverbindung, die durch Verkochen mit verd. Schwefelsäure in Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) übergeht (G. & Co.). Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 80—90° entsteht [6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure (S. 785), beim weiteren Erhitzen auf 120—130° Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800) (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2152). Durch Erhitzen der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit Alkalien auf 200—280° entsteht 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* **2**, 284), durch längeres Verschmelzen bei 260—320° entsteht 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 215) (Hö. Fa., D. R. P. 81281; *Frdl.* **4**, 149; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 178, 270, 271, 272; KALLE & Co., D. R. P. 162180; *C.* **1905** II, 865. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483.

7-Anilino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{16}H_{13}O_6NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (s. o.) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). — Leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — Reagiert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Bildung eines Nitrosamins, das sich rasch in N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (s. u.) umlagert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205414; *C.* **1909** I, 599). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

7-p-Toluidino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch 15-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) mit 33%iger Natriumdisulfitlösung und p-Toluidin (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012; *J. pr.* [2] **71**, 433, 451). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). — Krystalle. Sehr leicht löslich (B., ST.). — Natriumsalz. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

7-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{16}H_{13}O_7NS_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) mit Natriumdisulfitlösung und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 265). — $NaC_{16}H_{12}O_7NS_2$. Weißgelbe Nädelchen (aus heißer konzentrierter Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chinon-[6.8-disulfo-naphthyl-(2)-imid]-oxim bezw. **7-[4-Nitroso-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8)** $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) bei 30—40° (Bad. Anilin- u. Sodaf.,

I. $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$ II. $ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$

D. R. P. 205414; *C.* **1909** I, 599). — Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. — Geht durch Reduktion in N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785) über.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

7-[4-Amino-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch 15-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) mit Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 265). Durch Reduktion von N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205414; *C.* **1909** I, 599). — $NaC_{16}H_{13}O_6N_2S_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (B., S.).

[6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure $C_{10}H_9O_9NS_3 = HO_3S \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Bei 10—15-stdg. Erwärmen von 1 Tl. des sauren Kaliumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 80—90° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2152). — Die freie Säure ist sehr zersetzlich; schon beim Erwärmen der Salze mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Schwefelsäure und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8). Beständiger gegen Alkalien. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130° entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800). — $K_3C_{10}H_6O_9NS_3 + H_2O$. Orangerote Nadeln. — $Ba_3(C_{10}H_6O_9NS_3)_2 + 10H_2O$. Orangegelbe Nädelchen. Schwer löslich.

8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) durch Sulfurieren von N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 754) mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei gewöhnlicher Temperatur und Abspalten der Acetylgruppe durch Verdünnen mit Eis und Kochen der verd. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 75084, 80853; *Frdl.* **3**, 430; **4**, 555). Durch 4—6-stdg. Kochen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) (S. 800) mit 75%iger Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 83146; *Frdl.* **4**, 529). — Verdünnte Lösungen der Salze fluorescieren grün (B. & Co., D. R. P. 75084, 80853). — Durch Erhitzen mit Kalilauge auf 180—200° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (B. & Co., D. R. P. 80853). Durch Austausch der Amino-Gruppe gegen Wasserstoff erhält man Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 211) (B. & Co., D. R. P. 75084). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2$ (bei 180—190°). Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser (B. & Co., D. R. P. 75084). — Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 75084).

5.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, Formel I. *B.* Durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) und Reduktion der entstandenen Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 167139; *C.* **1906** I, 797). — Gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) die Phenyl-naphthimidazoldisulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3707) (A.-G. f. A., D. R. P. 181178; *C.* **1907** I, 1084).

5.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802), Verkochen der Diazoverbindung (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **4**, 580) und Erhitzen der entstandenen Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (KALLE & Co., D. R. P. 90906; *Frdl.* **4**, 600). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 90906). Die neutralen Lösungen derselben werden von Ferrichlorid gelbrot, von Chlorkalk braunrot gefärbt (K. & Co., D. R. P. 90906). — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge auf 210° 5.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 833) (K. & Co., D. R. P. 92239; *Frdl.* **4**, 608).

6.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 852) mit 30%igem Ammoniak unter Druck auf 185° bis 190° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86448; *Frdl.* **4**, 606). — Nadeln. Schwer löslich

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung der freien Säure zeigt blaue, die der Alkalisalze eine violettblaue Fluorescenz. Mit Chlorkalklösung entsteht gelbbraune Färbung. Beim Erhitzen mit Ätzkali auf 190—200° entsteht 6.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 833).

6.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylen-diamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 280) oder der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 160—180° (KALLE & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* **4**, 599). — Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert grün und wird von Ferrichlorid tiefgrün, von Kaliumdichromat blaurot, von Chlorkalk weinrot, von salpetriger Säure braun gefärbt.

H_2N SO_3H
$H_2N\cdot$ $\cdot SO_3H$

6.8-Dianilino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N.N'-Diphenyl-naphthylen-diamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) $C_{22}H_{18}O_6N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—170° (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 501). — In kaltem Wasser schwer löslich mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 75296). — Gibt mit p-Nitroso-diäthyl-anilin-hydrochlorid (Bd. XII, S. 684) bei Gegenwart von Natriumacetat einen blauvioletten Azinfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 78497; *Frdl.* **4**, 427). Weitere Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 206646; *C.* **1909** I, 1059).

2. ***Aminoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 9, S. 793.

5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.4), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XI, S. 212) (BAYER & Co., D. R. P. 70857; *Frdl.* **3**, 426; GATTERMANN, *B.* **32**, 1156). — Sehr wenig lösliche Nädelchen; die alkal. Lösung ist intensiv grüngelb (B. & Co., D. R. P. 70857). Wird von Natriumamalgam in Gegenwart von schwefliger Säure in α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) übergeführt (G.). Gibt durch Erhitzen mit Alkalien auf 150—170° die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. & Co., D.R.P. 75055; *Frdl.* **3**, 452). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 250° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (B. & Co., D. R. P. 77285; *Frdl.* **4**, 548). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Würfel (aus sehr verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser (G.).

SO_3H
H_2N SO_3H

3. ***Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 9, S. 793.

2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der als Hauptprodukt entstehenden Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) beim Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) unterhalb 20° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 163). Durch Sulfurieren von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) (S. 738) mit 4 Tln. kalter rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) (A., W., *Chem. N.* **73**, 55). — Gibt eine Diazoverbindung, die bei Behandlung mit Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145906; *C.* **1903** II, 1099), zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd (B. A. S. F., D. R. P. 162009; *C.* **1905** II, 730) 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) liefert. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 139909; *C.* **1903** I, 798.

SO_3H
$\cdot NH_2$
HO_3S

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8), β-Naphthylamindisulfonsäure C $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 213) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* **3**, 444; FRIEDLÄNDER, A. FISCHER, *C.* **1899** I, 289). — Prismen. Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer Fluorescenz (C. & Co., D. R. P. 65997). Schwer löslich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (FR., A. FI.). — Wird von Natriumamalgam in β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und Schwefeldioxyd zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Durch Erhitzen mit Wasser oder 10%iger Schwefelsäure auf 170—185° unter Druck entsteht Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 282) (KALLE & Co., D. R. P. 78603; *Frdl.* **4**, 535). Durch Verschmelzen mit Kali bei etwa 215° entsteht 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 586). Beim Erhitzen mit Schwefelnatrium entsteht ein olivbrauner Schwefelfarbstoff

SO_3H
$\cdot NH_2$
HO_3S

(Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 190695; *C.* **1907** II, 2011). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 163321; *C.* **1905** II, 1143. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser (FR., A. FI.). — $Ba(C_{10}H_8O_6NS_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FR., A. FI.).

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8), α-Naphthylamindisulfonsäure S, α-Naphthylamin-δ-disulfonsäure $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 752) mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 40571; *Frdl.* **1**, 394). Man behandelt Naphthalin (Bd. V, S. 531) mit rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) unter Kühlung, nitriert die gebildeten Naphthalin-disulfonsäuren-(1.5) und -(1.6) (Bd. XI, S. 212, 213) und reduziert die Nitrosäuren; die hierbei erhaltenen Naphthylamin-(1)-disulfonsäuren-(4.8) und -(3.8) bindet man an Natron und engt die Lösung bis zur Krystallisation ein, wobei das Salz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) auskrystallisiert; das Filtrat scheidet nach Zusatz von Salzsäure das saure Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) ab (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253). Eine weitere Bildung s. im Artikel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785). — Die Lösung der Salze fluoresciert grün (BAYER & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* **3**, 429). Liefert beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 250° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (B. & Co., D. R. P. 71836; *Frdl.* **3**, 449), bei 200° jedoch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (B. & Co., D. R. P. 75317; *Frdl.* **3**, 450; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 63074; *Frdl.* **3**, 686). Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure eine Diazoverbindung, die beim Verkochen in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 279) übergeht (SCH.). Läßt sich auch durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung und Einw. von Alkalilauge auf das Reaktionsprodukt in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) überführen (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 80; **70**, 347). Gibt beim Erwärmen mit Benzylchlorid und Sodalösung N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (s. u.) (BU., SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 258). Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 753) (A.-G. f. A., D. R. P. 158923; *C.* **1905** I, 909). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 43125; *Frdl.* **2**, 378. — Saures Natriumsalz. Sehr wenig löslich (BAYER & Co., D. R. P. 75084). — $Na_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3090 Anm. 2).

4-Benzylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (s. o.) und Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) beim Erwärmen mit Sodalösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 258, 261). — Nicht rein erhalten. Gibt beim Kochen mit überschüssiger Disulfitlösung Benzylamin (Bd. XII, S. 1013). — $NaC_{17}H_{14}O_6NS_2$. Nädelchen.

3.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 213) (KALLE & Co., D. R. P. 72665; *Frdl.* **3**, 481; vgl. FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980, 2574). — Schwer löslich in Wasser; die Lösung fluoresciert blaugrün; gibt mit Eisenchlorid kirschrote Färbung; liefert mit salpetriger Säure eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung (K. & Co., D. R. P. 72665; Priv.-Mitt.).

4. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 213). Vgl. auch No. 9, S. 793.

2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784), wenn Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 16 bis 20 Stunden unterhalb 20° verrührt wird (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 164; vgl. FORSLING, *B.* **21**, 3495). — Nädelchen. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F.). Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert schwach blau (F.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; *C.* **1904** I, 619. — $NH_4C_{10}H_8O_6NS_2$ (F.). — $(NH_4)_2C_{10}H_7O_6NS_2 + H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser) (F.). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + 2H_2O$ (F.). — $KC_{10}H_8O_6NS_2 + H_2O$ (F.). — $K_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (F.).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) durch Nitrieren der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 213) und Reduzieren der hierbei entstehenden 3- und 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (SCHULTZ, *B.* **23**, 77; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **63**, 124). Neben den Naphthylamin-(2)-disulfonsäuren-(1.7) und -(5.7) (S. 790 bezw. S. 783), beim Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* **4**, 541; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1194; vgl. A., W., *Chem. N.* **62**, 164). — Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluorescieren stark blau (D., K.). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 836) (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7978 [1894]; D. R. P. 84991; *Frdl.* **4**, 593, 927). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (D., K.). — Neutrales Bariumsalz. Prismen (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.).

SO_3H / $HO_3S \cdot$ / $\cdot NH_2$

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), Dahlsche α-Naphthylamindisulfonsäure III $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790), beim Erhitzen von α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 120° (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407; ERDMANN, *A.* **275**, 220). Entsteht zu ca. 70%, neben ca. 30% Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6), wenn man 100 Tle. Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) in rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) unterhalb 30° einträgt und die Mischung 2—3 Tage stehen läßt (D. & Co., D. R. P. 41957; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94). Man erwärmt 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit Sulfiten auf 70—90°, indem man starkes Alkalischwerden der Lösung durch schrittweise Neutralisation verhindert, und zerlegt die entstandenen N-Sulfonsäuren der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) und Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) durch längere Einw. von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbwerke, D. R. P. 215338; *C.* **1909** II, 1710)[1]. — Rosettenförmig angeordnete oder verfilzte Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,7%, von 100° 5% der Säure; unlöslich in 85%igem Alkohol (D. & Co., D. R. P. 41957). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 173. — Gibt beim Erwärmen mit Benzylchlorid und Sodalösung die (nicht rein erhaltene) N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), welche beim Verkochen mit Natriumdisulfitlösung Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) abspaltet (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 258, 261). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) überführen (D. & Co., D. R. P. 41957). Gibt beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). Kondensation der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Überführung des Kondensationsproduktes in einen Diphenylnaphthylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* **5**, 202. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 42440; *Frdl.* **1**, 410; POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 52616; *Frdl.* **2**, 322; *Schultz, Tab.* No. 54, 267, 268, 269. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — $K_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (E.). — Calciumsalz. 1 l siedender Methylalkohol löst 12,4 g Salz; auch in Wasser ziemlich schwer löslich (E.).

SO_3H / $HO_3S \cdot$ / NH_2

5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) oder mit Chlorsulfonsäure (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* **2**, 235, 269). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Mineralsäuren (L. & M.). Die verd. Lösung der Säure wie auch ihrer Salze fluoresciert blaugrün (L. & M.). Die Alkalisalze sind schwer löslich (L. & M.). — Beim Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure auf 160° entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) (L. & M.). Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) läßt sich durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.5) (Bd. XI, S. 228) überführen (BAYER & Co., D. R. P.

SO_3H / $HO_3S \cdot$ / H_2N

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111** [1925], 313.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

70296; *Frdl.* **3**, 420). In der Diazoverbindung aus der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Alkaliacetat oder -carbonat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678).

8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8), α-Naphthylamin-ε-disulfonsäure $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 213) und reduziert die [neben 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (SCHULTZ, *B.* **23**, 77)] entstandene 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) mit Eisenfeile oder Zinkstaub (EWER & PICK, D. R. P. 52724; *Frdl.* **2**, 255; BERNTHSEN, *B.* **22**, 3328; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **63**, 124; vgl. auch den Artikel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8), S. 787). — Krystallwasserhaltige Schuppen; außerordentlich leicht löslich in heißem Wasser (BE.). — Wird von Natriumamalgam in alkal. Lösung in Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* **26**, 3032). Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) (Höchster Farbw., D. R. P. 71494; *Frdl.* **3**, 423). Beim Erhitzen der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit verd. Säuren unter Druck oder mit 75%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (KALLE & Co., D. R. P. 64979; *Frdl.* **3**, 425). Bei der Destillation mit Kalk entsteht α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* **2**, 253). Gibt beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge auf 150—170° unter Druck N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* **4**, 597). Geht beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—170° in N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (S. 756) über (B. & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 500). Durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhält man das Sulton der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 2906), das bei Behandlung mit Kalk in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) übergeht (BE.; vgl. A.-G. f. A., D. R. P. 45776; E. & P.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55094; *Frdl.* **2**, 257). Verwendung der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) zur Herstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 46953; *Frdl.* **2**, 380; B. & Co., D. R. P. 156004; *C.* **1904** II, 1559. — Quantitative Bestimmung von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mittels Methylenblaus: VAUBEL, BARTELT, *C.* **1906** I, 598. — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich in ca. 30 Tln. kalten Wassers (BE.). — $Na_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BE.). — $Ba(C_{10}H_8O_6NS_2)_2 + 5H_2O$. Nädelchen. Wenig löslich in kaltem Wasser (BE.). — $BaC_{10}H_7O_6NS_2$. Krystallisiert mit $3H_2O$ in Form von Nadeln, die meist zu Warzen vereinigt sind, oder mit $4H_2O$ in Nadeln (BE.). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (BE.).

8-Äthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{12}H_{13}O_6NS_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit äthylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge auf 150—170° im Autoklaven (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* **4**, 597). — Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — Liefert bei 5—6-stdg. Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° die N^1-Äthyl-N^3-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (S. 756).

3.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 215) (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980, 2574; KALLE & Co., Priv.-Mitteilung). — Färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend rotbraun; das saure Natriumsalz zeigt schwach blauviolette Fluorescenz; liefert mit salpetriger Säure eine leicht lösliche Tetrazoverbindung (K. & Co., Priv.-Mitteilung).

7.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) mit Diazobenzol und reduziert das Kuppelungsprodukt mit Zinnchlorür und Salzsäure (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3095). — $NaC_{10}H_9O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Sultam der 7.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_8O_5N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 4390.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

5. ***Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 793.

2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben den Naphthylamin-(2)-disulfonsäuren-(4.7) und -(5.7) (S. 788 bezw. 783) bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) in 4 Tle. eiskalte rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* **4**, 541; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1194; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 164). — Die Lösungen der Salze fluorescieren violettblau (D., K.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; *C.* **1904** I, 619). — Saures Kaliumsalz. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.). — $K_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 3H_2O$. Krystalle (D., K.).

SO_3H / $HO_3S\cdot$ / $\cdot NH_2$

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6), Dahlsche α-Naphthylamindisulfonsäure II $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) beim Erhitzen von α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf 120° (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 407; ERDMANN, *A.* **275**, 218). Entsteht neben viel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) bei mehrtägiger Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) unterhalb 30° (D. & Co., D. R. P. 41957; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 162). — Nadeln. Löslich zu 17% in Wasser bei 20°, sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem 85%igem Alkohol (D. & Co., D. R. P. 41957). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (D. & Co., D. R. P. 41957). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 172. — Gibt beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 180—200° 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) (D. & Co., D. R. P. 68232; *Frdl.* **3**, 478). Liefert beim Verschmelzen mit Alkali bei 200—220° 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) (D. & Co., D. R. P. 57114; *Frdl.* **2**, 274, 563; A. WINTHER, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Bd. I [Gießen 1908], S. 895). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278) überführen (D. & Co., D. R. P. 41957). Beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* **1905** I, 975). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 54, 268, 269; zur Herstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* **4**, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — $CaC_{10}H_7O_6NS_2 + 5H_2O$ (E.). Nadeln. In Wasser leicht löslich, in absol. Alkohol unlöslich (D. & Co., D. R. P. 41957).

SO_3H / $HO_3S\cdot$ / NH_2

5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei höchstens 20° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 55). — $KC_{10}H_8O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln.

SO_3H / $HO_3S\cdot$ / H_2N

8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) (Syst. No. 4333), das durch Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) bei 80—90° entsteht (BAYER & Co., D. R. P. 79566, 80668; *Frdl.* **4**, 530, 561; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2139), mit 40%iger Schwefelsäure auf 112—114° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* **4**, 558). — Verfilzte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die alkal. Lösungen fluorescieren grün (C. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkalien auf 170—220° 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 837) (C. & Co.).

H_2N SO_3H / $HO_3S\cdot$

6. ***Aminoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(1.8)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 793.

4.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.8?) [1]**, Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(4.5?)** [1]**,** Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure L $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$,

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111**, 324, 336.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) auf 70—80° (CASSELLA & Co., D. R. P. 72584; *Frdl.* **3**, 472). — Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Durch Erhitzen mit verd. Mineralsäure entsteht die entsprechende Aminonaphtholdisulfonsäure (S. 843) (C. & Co., D. R. P. 73048; *Frdl.* **3**, 473).

$HO_3S(?)$ SO_3H / H_2N NH_2

7. ***Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2$ = $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 769.

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7), *β*-Naphthylamin-*δ*-disulfonsäure $C_{10}H_9O_6NS_2$ = $HO_3S\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 289) mit 25%igem Ammoniak auf ca. 200° (CASSELLA & Co., D. R. P. 46711; *Frdl.* **2**, 381). Beim Kochen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (S. 801) mit verd. Salzsäure (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1199). — Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem (C. & Co.). Die verd. Lösungen der Salze fluorescieren blau (D., K.). — Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei ca. 80° Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7), während bei ca. 130° die Naphthylamin-(2)-trisulfonsäuren-(3.5.7) und -(3.6.7) (beide auf S. 802) und die Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) entstehen (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 542; D., K.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Saures Natriumsalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 2 Tle. und bei Siedehitze 8 Tle. Salz (D., K.).

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7), *α*-Naphthylamindisulfonsäure B $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer siedenden Lösung des Ammoniumsalzes der 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 216) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 25; *B.* **17** Ref., 437). Man nitriert Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 215) mit Salpeterschwefelsäure oder mit Nitrat und Schwefelsäure, trägt die Reaktionsmasse in Wasser ein und reduziert die entstandene 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit Eisenfeilspänen (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* **1**, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 18). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (A.). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (A.). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird *α*-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) gebildet (A.). Die sauren Salze geben beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 180° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 5069 [1892]; *Frdl.* **4**, 518). Beim Erhitzen mit Natronlauge im Autoklaven auf 200—210° entsteht 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 848) und ein in Wasser leicht lösliches Isomeres (C. & Co., D. R. P. 57007, 58352; *Frdl.* **3**, 545, 671). Beim Erhitzen mit Salmiak und Ammoniak im Autoklaven auf 160—180° entsteht Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(7) (S. 769) (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* **4**, 598). — $NH_4C_{10}H_8O_6NS_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (A.). — $KC_{10}H_8O_6NS_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser (A.). — $CaC_{10}H_7O_6NS_2 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem (A.). — $BaC_{10}H_7O_6NS_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (A.). — $PbC_{10}H_7O_6NS_2$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, nicht leichter in heißem Wasser (A.).

4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylendiamin-(1.5)-disulfonsäure-(3.7), Diamino-*β*-naphthalindisulfonsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 4.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 216) mit Eisen und wenig Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 61174; *Frdl.* **3**, 483). — Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 61174). — Durch Verschmelzen mit Alkali bei 200—240° entsteht 4.8-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 848) (C. & Co., D. R. P. 91000; *Frdl.* **4**, 608). — Findet Verwendung zur Herstellung des Azofarbstoffs Diamingoldgelb (*Schultz, Tab.* No. 431). Über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner: *Schultz, Tab.* No. 432; C. & Co., D. R. P. 62075, 68171, 78967; *Frdl.* **3**, 726, 785, 1009. — Natriumsalz. Nadeln. Löslich in 21 Tln. kalten Wassers (C. & Co., D. R. P. 61174).

8. ***Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2$ = $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 216). Vgl. auch No. 9, S. 793.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der Salze der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) mit Wasser unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* **3**, 431). — Nadeln. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blaugrün (K. & Co.). Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Druck oder mit $80^0/_0$iger Schwefelsäure am Rückflußkühler in Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) übergeführt (K. & Co.). Verwendung zur Herstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073; *Frdl.* **4**, 209. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, *Ch. Z.* **17**, 1265; *Fr.* **33**, 92. — Natriumsalz. Prismen (aus verd. Alkohol). Wird durch Kochsalz nicht gefällt (K. & Co.). — Bariumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (K. & Co.).

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6), β-Naphthylamin-α-disulfonsäure, β-Naphthylamindisulfonsäure R, „Amido-R-Säure" $C_{10}H_9O_6NS_2$ = $HO_3S \cdot C_{10}H_5(SO_3H) \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Alkalisalzen der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) im Ammoniakstrom auf 200—250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416; *B.* **16**, 1932). — Platten oder amorphes Pulver. Die Lösungen zeigen violettblaue Fluorescenz (VELEY, *Soc.* **91**, 174). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) als Maß der Affinität: VELEY. — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali bei 230—250° 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* **2**, 284). Durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung zur Hydrazinverbindung und Kochen dieser mit Kupfersulfat entsteht Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) (PFITZINGER, DUISBERG, *B.* **22**, 398). Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 120, 314, 315, 316, 332, 358, 359, 369, 370, 373; vgl. ferner: B. & Co., D. R. P. 196988; *C.* **1908** I, 1506.

3-Anilino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{13}O_6NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* **3**, 514). — Löslich in Wasser; schwerer löslich in verd. Säure. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3-p-Toluidino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* **3**, 516). — Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) mit Salpeterschwefelsäure oder mit Nitrat und Schwefelsäure, trägt die Reaktionsmasse in Wasser ein und reduziert mit Eisenfeilspänen (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* **1**, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 18; vgl. FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* **30**, 1462). Beim Behandeln von 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 217) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 7; *B.* **17** Ref., 436). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (AL.). — Liefert mit Natriumamalgam α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) (AL.). Die sauren Salze geben beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 180° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 4375 [1892]; *Frdl.* **4**, 518; FR., TAU., *B.* **30**, 1462). Durch Verschmelzen mit Alkali entstehen nebeneinander 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) und 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S 850) (C. & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 572). Findet Verwendung zur Herstellung der Azofarbstoffe Naphthylaminschwarz D (C. & Co., D. R. P. 50907; *Frdl.* **2**, 316; *Schultz, Tab.* No. 266) und Anthracitschwarz (C. & Co., D. R. P. 61202; *Frdl.* **3**, 549; *Schultz, Tab.* No. 267). — $NH_4C_{10}H_8O_6NS_2 + 2H_2O$(?) Nadeln (AL.). — $NaC_{10}H_8O_6NS_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). — $KC_{10}H_8O_6NS_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (AL.). — $CaC_{10}H_7O_6NS_2 + 5H_2O$. Schuppen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (AL.). — $BaC_{10}H_7O_6NS_2 + 4H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (AL.). — $PbC_{10}H_7O_6NS_2 + 4H_2O$ (?). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (AL.).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

5-Chlor-4-amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), 8-Chlor-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_6NClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.), gelöst in Natronlauge mit Natriumnitrit und Salzsäure und erwärmt das entstandene Azimid $(HO_3S)_2C_{10}H_4<^{N}_{NH}>N$ (Syst. No. 3947) mit Salzsäure (D: 1,16) und Kupferpaste auf 30° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; *C.* **1904** I, 132). — Nadeln. Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840), beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck 8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277).

HO_3S, SO_3H, Cl, NH_2 (Formel)

3.4-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylen-diamin-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Diazobenzol und spaltet die entstandene Azoverbindung durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* **21**, 3487). — $NaC_{10}H_9O_6N_2S_2$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluoresciert grün; Eisenchlorid färbt sie tiefsmaragdgrün.

HO_3S, SO_3H, NH_2, NH_2 (Formel)

3.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylendiamin-(2.7)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ = (HO_3S, H_2N, SO_3H, NH_2 Formel). *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 309) durch Einw. von Ammoniak (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79780; *Frdl.* 4, 948). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 330; A.-G. f. A., D. R. P. 79780, 80070, 82724, 84627; *Frdl.* **4**, 714, 948, 949.

4.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylen-diamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6), Diamino-α-naphthalin-disulfonsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 218) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 17; *B.* **17** Ref., 437). Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) durch Nitrierung und Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 67062; *Frdl.* **3**, 466). — Die Salzlösungen fluorescieren grün (A.). — Wird durch Erhitzen mit verd. Säuren auf 110—120° oder mit Natronlauge auf 200—210° in 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) übergeführt (C. & Co., D. R. P. 67062). Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren auf 150—160° (C. & Co., D. R. P. 75153; *Frdl.* **3**, 466) oder mit Alkalilauge auf 260—280° (BAYER & Co., D. R. P. 69190; *Frdl.* **3**, 465) 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307). Liefert beim Erhitzen mit Aceton und sehr verd. Salzsäure die Verbindung $(HO_3S)_2C_{10}H_4<^{NH}_{NH}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3707) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122475; *C.* **1901** II, 447). Liefert mit Phthalsäure und konz. Schwefelsäure bei 140—180° einen gelben Farbstoff, der sich in Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe löst und mit Bariumchlorid ein orangerotes, sehr wenig lösliches Bariumsalz gibt (POLLAK, D. R. P. 122854; *C.* **1901** II, 448). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 63507, 64602; *Frdl.* **3**, 603, 682. Überführung von Azoderivaten der Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) in solche der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6): C. & Co., D. R. P. 70031; *Frdl.* **3**, 605, in Azoaziminofarbstoffe: C. & Co., D. R. P. 77425; *Frdl.* **4**, 766; *Schultz, Tab.* No. 55, in Kondensationsprodukte mit Aceton: C. & Co., D. R. P. 121228; *C.* **1901** I, 1395. — $KC_{10}H_9O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (A.). — $Ba(C_{10}H_9O_6N_2S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (A.).

HO_3S, SO_3H, H_2N, NH_2 (Formel)

9. *Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welchen Naphthalin-disulfonsäuren sie abzuleiten sind.*

1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x), Naphthylendiamin-(1.5)-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dinitronaphthalin (Bd. V, S. 558) mit Natriumdisulfit- oder Ammoniumsulfit-Lösung (FISCHESSER & Co., D. R. P. 79577; *Frdl.* **4**, 566). — Krystalle. In Wasser leicht löslich. Die Lösungen der leicht löslichen neutralen Alkalisalze fluorescieren bläulichgrün; die Lösungen der in Wasser leicht löslichen, in Kochsalzlösung schwer löslichen, sauren Salze fluorescieren nicht und werden von Eisenchlorid rötlichblau gefärbt. — Salpetrige Säure liefert eine gelbe, mäßig lösliche Tetrazoverbindung. — $Ba(C_{10}H_9O_6N_2S_2)_2 + 10H_2O$. Krystalle. In Wasser mäßig löslich.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

2.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x), Naphthylendiamin-(2.6)-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XI, S. 308) durch Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 72222; *Frdl.* **3**, 493; vgl. JACCHIA, *A.* **323**, 114, 131). — Enthält $4^1/_2$ H_2O (J.). Unlöslich in Alkohol (J.). — Gibt mit Natriumamalgam 2.6-Diamino-naphthalin (Bd. XIII, S. 208) (J.).

c) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

1. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Aminoderivate der Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 218).

4-Amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{11}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Hydrazino-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2083) beim Kochen mit Kupfersulfatlösung (LIMPRICHT, *A.* **261**, 320). — $BaC_{12}H_9O_6NS_2 + 4H_2O$.

4'-Brom-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{10}O_6NBrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. salpetriger Säure und läßt auf das gebildete Diazoprodukt konz. Bromwasserstoffsäure einwirken (LIMPRICHT, *A.* **261**, 318). — $BaC_{12}H_8O_6NBrS_2 + xH_2O$. Warzen.

4.4'-Diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), Benzidin-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *A.* **207**, 314; LIMPRICHT, *B.* **23**, 1053; *A.* **261**, 310. — *B.* Aus Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2215) mit saurer Zinnchlorürlösung (BRUNNEMANN, *A.* **202**, 344; vgl. LIMPRICHT, *B.* **11**, 1045). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) mit saurer Zinnchlorürlösung (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 338; vgl. LIMPRICHT, *B.* **11**, 1047). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') in wäßr. Salzsäure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von etwas Jodkalium bei Zimmertemperatur (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479). Man behandelt Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') mit alkal. Reduktionsmitteln z. B. mit Zinkstaub und Natronlauge bis zur Entfärbung und trägt dann in überschüssige Salzsäure ein (M., G., *A.* **202**, 337; LI., *A.* **261**, 311). — *Darst.* Man erwärmt das Kaliumsalz oder das Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade, setzt solange Zinkstaub hinzu, bis die anfangs tiefgelbe Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, und trägt die so erhaltene Lösung von hydrazobenzoldisulfonsaurem Salz möglichst rasch in überschüssige Salzsäure ein (LIMPRICHT, *A.* **261**, 311; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 43100; *Frdl.* **2**, 409). Man reduziert auf elektrochemischem Wege das Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade zu azobenzoldisulfonsaurem Salz und dann zu hydrobenzoldisulfonsaurem Salz, läßt nach beendigter Reduktion die Kathodenflüssigkeit während des Stromdurchganges zu heißer verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure, 2 Tle. Wasser) fließen und kocht kurze Zeit auf (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 560). — Prismen mit 3 H_2O (M., G.). Ist bei 170° wasserfrei (M., G.). Verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen (BR.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 22° 0,0791 g und bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure (BR.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (BR.). — Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* **4**, 1018. Die einseitige Diazotierung der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') wird erreicht, wenn man 10 g der Säure in 250 ccm Wasser unter Zutropfen von Natronlauge löst, eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit hinzufügt und die Lösung bei 0° sehr langsam mit Schwefelsäure vermischt, die durch Verdünnen von 8 g konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 50 ccm erhalten wird (LIMPRICHT, *A.* **261**, 312). Die beiderseitige Diazotierung der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') erfolgt, wenn man 25 g Benzidindisulfonsäure unter Zutropfen von Natronlauge in Wasser löst, 10,2 g Natriumnitrit hinzufügt und zu der Lösung unter Eiskühlung allmählich verd. Schwefelsäure gibt, die durch Verdünnen von 30 ccm konz. Schwefelsäure mit dem 6-fachen Volumen Wasser erhalten wird (LIMPRICHT, *A.* **261**, 321; vgl. BALENTINE, *A.* **202**, 351; ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 572). Benzidin-disulfonsäure-(2.2') geht beim Erhitzen mit 40%iger Natronlauge unter Druck in das Diamino-diphenylenoxyd der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2641) über (BAYER & Co., D. R. P. 48709;

Frdl. 2, 410). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 43100; *Frdl.* 2, 409; BAYER & Co., D. R. P. 160674, 160675, 163141, 163142, 164990; *C.* **1905 I**, 1752; II, 186, 1063, 1760. — $Na_2C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 3\,{}^1/_2\,H_2O$. Gelbliche Prismen (BR.). — $K_2C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Prismen (M., G.). — $CaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 4\,H_2O$. Prismen. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz (BR.). — $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 4\,H_2O$. An der Luft verwitternde Prismen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz (BR.) — $PbC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 4\,H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., G.).

Diamid $C_{12}H_{14}O_4N_4S_2 = [-C_6H_3(NH_2)\cdot SO_2\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2082) mit salzsaurem Zinnchlorür; man entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt dann durch Ammoniak (LIMPRICHT, MEYER, *A.* **268**, 137). — Nadeln und Tafeln (aus Wasser). F: 278°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Toluol. — $C_{12}H_{14}O_4N_4S_2 + 2HCl + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen. F: 205°. — $C_{12}H_{14}O_4N_4S_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{29}H_{26}O_{12}N_4S_4 = HO_3S\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$ bezw. desmotrope Form (vgl. die analoge Anilinverbindung, Bd. XII, S. 204). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzidin-disulfonsäure-(2.2') und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in wäßr. Pyridin (REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] **73**, 267). — $C_{29}H_{26}O_{12}N_4S_4 + HCl + H_2O$. Rote Masse (aus Wasser + Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schmilzt oberhalb 270°.

4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{16}H_{16}O_8N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') und siedendem Essigsäureanhydrid (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 572). — $Na_2C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 + 1^1/_2 C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol durch Wasser).

x.x'-Dibrom-4.4'-diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), x.x-Dibrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{10}O_6N_2Br_2S_2 = [-C_6H_2Br(NH_2)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man übergießt je 5—10 g Benzidin-disulfonsäure-(2.2') mit höchstens der doppelten Menge Wasser und fügt tropfenweise Brom hinzu; man filtriert, ehe alle Säure gelöst ist, und verdunstet das Filtrat, wobei zunächst Tetrabrombenzidindisulfonsäure (s. u.) auskrystallisiert; die Mutterlauge dieser Krystalle wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Dibrombenzidindisulfonsäure mit Bleiessig gefällt (JORDAN, *A.* **202**, 361, 367). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 220° wird Silber abgeschieden und etwas AgBr gebildet. — $KC_{12}H_9O_6N_2Br_2S_2 + 2H_2O$. Ähnelt dem neutralen Salze. — $K_2C_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2 + H_2O$. Gelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2C_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2 + 3^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $CaC_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $BaC_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2 + 5H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, kaum löslich in Alkohol. — $PbC_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2 + 4H_2O$. Blätter.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), x.x.x'.x'-Tetrabrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_8O_6N_2Br_4S_2 = [-C_6HBr_2(NH_2)\cdot SO_3H]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystallisiert aus Wasser bei rascher Abscheidung in Nadeln mit 2 H_2O und beim langsamen Verdunsten in Tafeln mit 4 H_2O (JORDAN, *A.* **202**, 362). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (J.). Zersetzt sich bei 170° (J.). Einw. von Kaliumpermanganat auf das Kaliumsalz: RODATZ, *A.* **215**, 221. Gibt an Natriumamalgam kein Brom ab (J.). — $NH_4C_{12}H_7O_6N_2Br_4S_2 + 2^1/_2\,H_2O$. Krusten. Sehr schwer löslich in Alkohol (J.). — $KC_{12}H_7O_6N_2Br_4S_2 + {}^1/_2H_2O$. Prismen (aus heißer konzentrierter wäßriger Lösung). Kaum löslich in Alkohol (J.). — $KC_{12}H_7O_6N_2Br_4S_2 + 3\,H_2O$. Pyramiden (bei freiwilligem Verdunsten der wäßr. Lösung). Kaum löslich in Alkohol (J.). — $K_2C_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 3\,H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J.). — $AgC_{12}H_7O_6N_2Br_4S_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Säulen (J.). — $Ag_2C_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 2^1/_2\,H_2O$. Tafeln. Kaum löslich in Wasser (J.). — $CaC_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 4^1/_2\,H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (J.). — $BaC_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 2\,H_2O$. Prismen (J.). — $BaC_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 6\,H_2O$. Prismen (J.). — $PbC_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2 + 6\,H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J.).

2. ***Aminoderivat der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 219).

4.4'-Diamino-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), Benzidin-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2464; ZEHRA, *B.* **23**, 3459. — *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Tl. Benzidin (Bd. XIII, S. 214) mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 170°, neben etwas Benzidinmonosulfonsäure (GRIESS, *B.* **14**, 300; vgl. G., DUISBERG, *B.* **22**, 2461). — *Darst.* Man erhitzt

[Formel: HO_3S, SO_3H; $H_2N\cdot C_6H_3 - C_6H_3\cdot NH_2$]

Benzidinsulfat mit ca. 2 Tln. Schwefelsäuremonohydrat 36—48 Stdn. auf 210°; man gießt die Sulfurierungsmasse auf Eis, filtriert nach ca. 12-stdg. Stehen und löst den Filterrückstand in Alkali; aus der evtl. nochmals filtrierten alkal. Lösung fällt man durch Essigsäure zunächst die in geringer Menge entstandene Benzidin-monosulfonsäure, dann durch Salzsäure die Disulfonsäure (G., D., *B.* **22**, 2461, 2464; vgl. G., *B.* **14**, 300; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* **2**, 405). — Vierseitige Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kochendem Wasser (G., *B.* **14**, 300). Die wäßr. Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt (G., *B.* **14**, 300). Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* **4**, 1018. Fügt man zu der Lösung des Natriumsalzes in Wasser 2 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung, kühlt auf 15° ab und versetzt nun mit Salzsäure, so erhält man die entsprechende Bisdiazoverbindung, die, in 96%igem Alkohol suspendiert, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung mit Kupferpulver behandelt, in Diphenyl-disulfonsäure-(3.3′) (Bd. XI, S. 219) übergeht (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3342). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* **1**, 495; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80973; *Frdl.* **4**, 855; vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 360, 459, 460. — $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Nadeln (GRIESS, *B.* **14**, 300). — $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Blättchen (G., *B.* **14**, 300).

2. Aminoderivat der Diphenylmethan-disulfonsäure-(3.3′) $C_{13}H_{12}O_6S_2$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 220).

4.4′-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-disulfonsäure-(3.3′) $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4′-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-N.N′-dioxyd (Bd. XIII, S. 242) in Wasser durch Schwefeldioxyd bei 0° (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **41**, 3301). — Schwach rosa Pulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt Carbonate.

HO_3S SO_3H
$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$

3. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_2$.

1. ***Aminoderivat der Dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′)*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 220).

4.4′-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4′-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XI, S. 220) bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 419). Aus 4.4′-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Ferrosulfat und Ammoniak (BENDER, *B.* **28**, 425; vgl. RIS, SIMON, *B.* **30**, 2620). Durch Reduktion von 4.4′-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XI, S. 222) mit überschüssiger salzsaurer Titantrichloridlösung (GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1605). Durch Reduktion von 4′-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (S. 798) mit Natriumamalgam (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 349). — Fast unlöslich in siedendem Wasser (R., S.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 101861; *C.* **1899** I, 1171).

HO_3S SO_3H
$H_2N \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

2. ***Aminoderivate der 3.3′-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′)*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 221).

4-Amino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) $C_{14}H_{15}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) (s. u.) durch einseitige Diazotierung und Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol (HELLE, *A.* **270**, 369). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_{13}O_6NS_2 + 5H_2O$. Gelbrote Täfelchen. Schwer löslich in Wasser.

CH_3 CH_3
$C_6H_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2$
HO_3S SO_3H

4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′), 3.3′-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6′), o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6′)[1] $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer konzentrierten Lösung von 2.2′-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5′) (Syst.

CH_3 CH_3
$NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2$
HO_3S SO_3H

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Tolidin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIII, S. 256.

No. 2153) mit Zinnchlorürlösung (NEALE, *A*. **203**, 76; BENDER, SCHULTZ, *B*. **19**, 3234). Man erwärmt 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und filtriert in Salzsäure (HELLE, *A*. **270**, 361). Man sulfuriert o-Nitro-toluol durch 3 Tle. rauchender Schwefelsäure bei 105°, reduziert die entstandene Nitrosulfonsäure elektrolytisch zur entsprechenden Hydrazo-sulfonsäure und lagert diese mittels verd. Schwefelsäure um (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 560). — Nadeln mit $1^1/_2$ Wasser. Wird bei 150° wasserfrei (H.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,226 g wasserfreie Säure (N.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalk (B., SCH.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° (H.) o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Verein Chem. Fabr. Mannheim, D. R. P. 29957; *Frdl.* **1**, 502; BAYER & Co., D. R. P. 160674, 160675, 163141, 163142, 164990; *C.* **1905** I, 1752; II, 186, 1063, 1760; *Schultz, Tab.* No. 400. — $KC_{14}H_{15}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln (H.). — $K_2C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$. Leicht lösliche Krystalle (N.). — $CaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 3^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Prismen (N.). — $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle (N.). — $PbC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Krystalle (N.).

Diamid $C_{14}H_{18}O_4N_4S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_2\cdot NH_2)\cdot NH_2]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.2'-Dimethyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5.5')-diamid (Syst. No. 2082) mit Alkohol und Salzsäure (HELLE, *A*. **270**, 373). — Nadeln (aus Wasser). F: 304,5°. — $Na_2C_{14}H_{16}O_4N_4S_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{18}O_4N_4S_2 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln. F: 284—285°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{18}O_4N_4S_2 + H_2SO_4$. Täfelchen.

4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') $C_{18}H_{20}O_8N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht in Form eines krystallalkoholhaltigen Natriumsalzes (s. u.), wenn man das Natriumsalz der o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6') mit Essigsäureanhydrid kocht, bis die zunächst gebildete weiße Masse in Lösung gegangen ist, sofort filtriert und das Filtrat mit viel Alkohol versetzt (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 569). — $Na_2C_{18}H_{18}O_8N_2S_2 + 3C_2H_6O$. Weiße Nadeln. Ist bei 110—115° krystallalkoholfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4.4'-Bis-diacetylamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') $C_{22}H_{24}O_{10}N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6') durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 570). — $Na_2C_{22}H_{22}O_{10}N_2S_2 + 2^1/_2C_2H_6O$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

x.x' - Diamino - 3.3' - dimethyl - diphenyl - disulfonsäure - (6.6') $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot NH_2]_2$. *B.* Man behandelt 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XI, S. 221) mit höchst konz. Salpetersäure und reduziert das gebildete Produkt durch $(NH_4)_2S$ (HELLE, *A*. **270**, 364). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser.

3. ***Aminoderivat einer 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x.x')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x.x'), 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(x.x'), o-Tolidin-disulfonsäure-(x.x') $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2 = [-C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot NH_2]_2$. *B.* Neben einer o-Tolidin-sulfonsäure-(x) (S. 772) aus saurem o-Tolidinsulfat (Bd. XIII, S. 256) beim Erhitzen auf 220°; man trennt die beiden Produkte, indem man ihre Lösung schwach essigsauer macht, wobei nur die Monosulfonsäure ausfällt (BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* **2**, 405; GRIESS, DUISBERG, *B*. **22**, 2473). — Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., D.). — $Na_2C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Würfel (G., D.). — $CaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Blättchen (G., D.). — $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln (G., D.).

4. Aminoderivat einer 3.3'-Dimethyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x.x') $C_{15}H_{16}O_6S_2 = C_{13}H_8(CH_3)_2(SO_3H)_2$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x.x') $C_{15}H_{18}O_6N_2S_2 = C_{15}H_{16}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 262) mit rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) auf 130° (EBERHARDT, WELTER, *B*. **27**, 1813). — Dunkelgrüne Nadeln. Färbt sich mit Spuren von salpetriger Säure intensiv blau.

d) Aminoderivate einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

4'-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt in eine auf 30—40° abgekühlte Lösung von 100 g des Natriumsalzes der 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 222) in 1000 g Wasser langsam eine Lösung von 70 g krystallisiertem Schwefelnatrium in 400 g Wasser ein, säuert nach ungefähr $^1/_4$ Stde. mit 100 ccm konz. Salzsäure an und krystallisiert das sich abscheidende saure Natriumsalz aus siedendem essigsäurehaltigem Wasser um (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 347). — Entfärbt Permanganatlösungen sofort, wahrscheinlich unter Bildung von 4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (S. 860). Wird durch Zink in Gegenwart von Salmiak zu 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2'), durch Natriumamalgam zu 4.4'-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (S. 796) reduziert. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade intensiv orangegelb. — $NaC_{14}H_{11}O_8N_2S_2$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser; die Lösung wird durch Alkalien und Carbonate infolge Bildung neutraler, in Wasser leicht löslicher Salze rotbraun gefärbt.

$$O_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$$

4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) bei starkem Kochen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Zinkstaub und überschüssiger Alkalilauge (BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**, 3235; LEONHARDT & Co., D. R. P. 40575; *Frdl.* **1**, 512). Bei energischer Reduktion der aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Alkalien erhaltenen gelben Farbstoffe durch Zinkstaub in alkal. Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510) oder mit Zinn bezw. Zinnchlorür und Salzsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510; FISCHER, HEPP, *B.* **26**, 2234). Bei der elektrolytischen Reduktion des Farbstoffes Sonnengelb [erhalten durch Kochen von 10 Tln. des wasserfreien Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in der zur Lösung gerade erforderlichen Menge Wasser mit 1 Tl. KOH; vgl. Bd. XI, S. 90] in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorür, neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416, 418). Durch Reduktion von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 222) in saurer Lösung (GREEN, WAHL, *B.* **30**, 3100), z. B. mit $TiCl_3$ in siedender salzsaurer Lösung (KNECHT, HIBBERT, *B.* **36**, 1554; GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1605). Durch elektrolytische Reduktion von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') in saurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorür (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 416). Durch Reduktion der 4'-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Zink in Gegenwart von Salmiak (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 349). — *Darst.* Man versetzt eine kochende wäßrige Lösung von 50 g des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) allmählich mit 100 ccm $33^0/_0$iger Natronlauge, gibt dann Wasser und allmählich 50 g Zinkstaub hinzu; man kocht einige Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers, bis die Lösung sich nicht mehr an der Luft rötet. Dann filtriert man und fällt das Filtrat durch Salzsäure (BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**, 3235). — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (B., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung 4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (S. 860) (LEVINSTEIN, D. R. P. 119878; *C.* **1901** I, 1073). Oxydation mit verschiedenen alkal. Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* **4**, 1018. Der Austausch der Aminogruppen gegen Wasserstoff führt zu Stilben-disulfonsäure-(2.2') (B., SCH.; LEONHARDT & Co., D. R. P. 40575; *Frdl.* **1**, 512). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Brillantgelb und Chrysophenin vgl. *Schultz, Tab.* No. 301—305.

$$H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$$

e) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_6S_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-disulfonsäure-(3.5) $C_{24}H_{28}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5) (S. 776) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LEONHARDT & Co., D. R. P. 128086; *C.* **1902** I, 447). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien. — Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Essigsäure entsteht 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(3.5) (S. 857).

$$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$$

f) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-26}O_6S_2$.

Bis-[4-amino-3-sulfo-naphthyl-(1)]-methan, 4.4'-Diamino-[dinaphthyl-(1)-methan]-disulfonsäure-(3.3') $C_{21}H_{18}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt zu der Lösung von 9 kg des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) in 200 l siedendem Wasser 1,5 kg 40%ige Formaldehydlösung und säuert sofort mit 6 kg Salzsäure (22° Bé) an (Höchster Farbw., D. R. P. 84379; *Frdl.* 4, 616). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O. Sehr wenig löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft langsam, rasch unter Einw. von Oxydationsmitteln blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Fügt man zur wäßr. Lösung der Alkalisalze Nitrit und säuert an, so entsteht eine schön grüne Lösung.

g) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-28}O_6S_2$.

1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-4.7-disulfo-naphthyl-(2)]-methan $C_{27}H_{29}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* 5, 203). — Läßt sich durch Diazotierung und Einwirkung von schwefliger Säure und Kupferpulver auf die Diazoniumsalzlösung bei 0° in 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 883) überführen.

h) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-32}O_6S_2$.

α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-dimethylamino-3-sulfo-phenyl]-äthylen, 4.4'-Bis-dimethylamino-α.α'-diphenyl-stilben-disulfonsäure-(3.3') $C_{30}H_{30}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) (S. 861) durch Zinn und konz. Salzsäure (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* 39, 3774). — Scheidet sich aus Wasser bei langsamer Abkühlung in farblosen Täfelchen und Blättchen aus, bei rascher Abkühlung in Nadeln; beide Formen enthalten Krystallwasser und verlieren es zwischen 100 und 120°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit sauren oder neutralen Oxydationsmitteln blutrote Lösungen, die durch Reduktionsmittel und Alkalien sofort entfärbt werden. Besitzt bitteren Geschmack. — $Ca(C_{30}H_{29}O_6N_2S_2)_2$. Gelbe Prismen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

3. Aminoderivate der Trisulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9S_3$.

Aminoderivate der Trisulfonsäuren $C_{10}H_8O_9S_3$.

1. ***Aminoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 228).

Sultam der 4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), Sultam der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) $C_{10}H_7O_8NS_3$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 4333.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

6 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.5), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (1.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748), aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) oder aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* **4**, 578). — Die Salze sind leicht löslich; ihre Lösungen fluorescieren blau (B. & Co., D. R. P. 80878). Beim Erhitzen mit Alkalien bildet sich 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839) (B. & Co., D. R. P. 80878). Durch längeres Kochen mit verd. Mineralsäuren entsteht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (B. & Co., D. R. P. 80878). Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140—160° erfolgt Umlagerung in Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) (B. & Co., D. R. P. 90849; *Frdl.* **4**, 546).

SO_3H / $H_2N\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / SO_3H

8 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.5), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (4.6.8) $C_{10}H_9O_9NS_3$, Formel I. *B.* Man nitriert Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) und reduziert die entstandene Nitrosäure (BAYER & Co., D. R. P. 80741; *Frdl.* **4**, 564; KALLE & Co., D. R. P. 82563; *Frdl.* **4**, 519). — Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf 80—90° entsteht das Sultam der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) (B. & Co., D. R. P. 84140; *Frdl.* **4**, 534). Beim Kochen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit mäßig konz. Schwefelsäure entsteht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785) (KALLE & Co., D. R. P. 83146; *Frdl.* **4**, 529). Durch Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren unter Druck auf etwa 160—220° entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 279) (K. & Co., D. R. P. 82563). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 170—175° unter Druck entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839) (B. & Co., D. R. P. 80741). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit Alkalisulfiden in alkal. Lösung entsteht die Leukoverbindung eines blauen Wollfarbstoffes (K. & Co., D. R. P. 194094; *C.* **1908 I**, 1015).

I. H_2N SO_3H / $\cdot SO_3H$ / SO_3H II. $HN—SO_2$ / $HO_3S\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / HO_3S

2. ***Aminoderivate der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 229).

4 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.4.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit schwefligsauren Salzen in Wasser auf 70—90° unter Vermeidung des Alkalischwerdens der Lösung durch schrittweise Neutralisation; es bilden sich hierbei Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) und Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) in Form ihrer N-Sulfonsäuren, aus welchen durch Mineralsäure die N-Sulfogruppe leicht abgespalten werden kann; Naphthylamindisulfonsäure und Naphthylamintrisulfonsäure können auf Grund ihrer sehr verschiedenen Wasserlöslichkeit getrennt werden (Höchster Farbw., D. R. P. 215338; *C.* **1909 II**, 1710). Durch längeres Erhitzen von Naphthionsäure (S. 739) mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 22545; *Frdl.* **1**, 331; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 162). — Durch Erhitzen der Salze mit Wasser auf 230° unter Druck bildet sich Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) (S. 792) (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* **3**, 431). Läßt sich in eine Diazoverbindung überführen; in dieser wird die der Diazogruppe benachbarte Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Soda oder Natriumacetat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904 II**, 1675; **1905 I**, 481, 1678). Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073; *Frdl.* **4**, 209.

SO_3H / $HO_3S\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / NH_2

5 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; *C.* **1907 II**, 1467). — Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840).

SO_3H / $HO_3S\cdot$ / $\cdot SO_3H$ / NH_2

7 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthyl - amin - (2) - trisulfonsäure - (3.6.8) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) mit Ammoniak unter Druck auf

SO_3H / $H_2N\cdot$ / $HO_3S\cdot$ / $\cdot SO_3H$

Temperaturen über 100° (KALLE & Co., D. R. P. 176621; *C.* **1906** II, 1746). Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 291) mit Ammoniak (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* **1**, 416). Durch Erhitzen von [6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure (S. 785) mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2153). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali zwischen 220—260° 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840), oberhalb 260° 7-Amino-1.3- oder 1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* **2**, 283). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 162180; *C.* **1905** II, 865. — $K_2C_{10}H_7O_9NS_3 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 2,5, bei 100° etwa 7,5 Tle. Fluoresciert himmelblau (D., K.).

8 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_9O_9NS_3$, Formel I. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) mit Natriumdisulfit (FISCHESSER & Co., D. R. P. 76438; *Frdl.* **4**, 529). Bei der Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) mit Eisenspänen und Schwefelsäure (KOCH, D. R. P. 56058; *Frdl.* **2**, 260). — Fluoresciert nicht in alkal. Lösung (KOCH). — Durch Austausch von NH_2 gegen H entsteht Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2146). Wird durch Diazotieren und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoverbindung in das Sulton der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Formel II) (Syst. No. 2906) übergeführt (KOCH). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) auf Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) bei 70—80° wird als erstes Einwirkungsprodukt das Sultam der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(3.4(?).6.8) (Formel III; Syst. No. 4333) erhalten, das durch

I. (H_2N, SO_3H; HO_3S, SO_3H) II. ($O—SO_2$; HO_3S, SO_3H) III. ($HN—SO_2$; HO_3S, SO_3H; $HO_3S(?)$)

Kochen in saurer Lösung leicht die neu eingetretene Sulfogruppe verliert und in das Sultam der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 4333) übergeht (BAYER & Co., D. R. P. 79566, 84139; *Frdl.* **4**, 530, 532; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2147, 2149). Beim Erhitzen der sauren Salze der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Wasser unter Druck auf hohe Temperatur entsteht Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 280) (Höchster Farbw., D. R. P. 71495; *Frdl.* **3**, 423). Beim Verschmelzen mit Ätzalkalien bei 180—210° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) (BAYER & Co., D. R. P. 69722; *Frdl.* **3**, 468). Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) (S. 786) (KALLE & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* **4**, 599). Gibt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) (S. 786) (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* **3**, 501). — $Na_3C_{10}H_6O_9NS_3 + 3 H_2O$. Blättchen. Enthält bei 160° noch 1 H_2O; ist bei 190° wasserfrei (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2147).

3. ***Aminoderivate der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 229).

2 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (1.3.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 542; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1199). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XI, S. 291) mit 3 Tln. 20%igem Ammoniak und etwas NH_4Cl unter Druck auf ca. 190° (D., K.). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (D., K.). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 130° entstehen Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (S. 802), Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) und Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). — $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3 + 4 H_2O$. Blätter (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D., K.).

(SO_3H; HO_3S, NH_2, SO_3H)

4 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.4.6) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758) oder von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) oder von Salzen dieser Säuren mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auf 50—100° (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7016

(SO_3H; HO_3S, SO_3H; NH_2)

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

[1893]; *Frdl.* **3**, 434). — In der Diazoniumverbindung wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Soda oder Natriumacetat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678).

5 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (3.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XI, S. 229) mit Salpeterschwefelsäure und reduziert die entstandene Mononitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* **3**, 484). — Die Salze sind leicht löslich; die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert grün. — Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (S. 843).

6 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (3.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (s. u.) und Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit 3—4 Tl. rauchender Schwefelsäure (40% SO_3) auf 130° oder beim Erhitzen von 13 Tln. des Dinatriumsalzes der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (S. 801) mit 40—50 Tln. rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3) auf 130—140°. Sobald keine Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) mehr vorhanden ist (was an einer Probe durch Diazotierung und Kuppelung mit β-Naphtholdisulfonsäure R erkannt werden kann), gießt man die Sulfurierungsmasse in Eiswasser, verdünnt die erhaltene Lösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) in Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) übergeführt wird. In der Lösung befinden sich nunmehr nur noch die beiden Trisulfonsäuren [Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) und Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7)], die leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit Kalk neutralisiert, filtriert, das Filtrat mit Soda versetzt und die Natriumsalzlösung nach dem Abfiltrieren des Calciumcarbonats und Eindampfen mit Salzsäure angesäuert. Dabei krystallisiert das Dinatriumsalz der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) größtenteils aus. Durch Sättigung der Mutterlauge mit Kochsalz gewinnt man endlich Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 542; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1202). Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) entsteht auch durch Umlagerung von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 90849; *Frdl.* **4**, 546). — Die verdünnte Lösung der Salze fluoresciert intensiv grün (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). — $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3$ (bei 150°). Undeutliche Nadeln (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). — $Na_3C_{10}H_6O_9NS_3 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.).

4. ***Aminoderivat der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.8)*** $C_{10}H_8O_9S_3$ = $C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 229).

4.5-Diamino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.8) [1]**, Naphthylendiamin-(1.8)-trisulfonsäure-(2.4.5)** [1] $C_{10}H_{10}O_9N_2S_3$, s. nebenstehende Formel [1]. *B.* Durch Kochen von 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit $NaHSO_3$-Lösung (FISCHESSER & Co., D. R. P. 79577; *Frdl.* **4**, 565). — $Na_2C_{10}H_8O_9N_2S_3 + 2H_2O$. Krystallinisch. In Wasser mit schwach grünlicher Fluorescenz leicht löslich; $FeCl_3$ färbt die Lösung gelbbraun (F. & Co.). — $BaC_{10}H_8O_9N_2S_3 + 3H_2O$. In Wasser schwerer löslich, als das saure Natriumsalz (F. & Co.).

5. ***Aminoderivat der Naphthalin - trisulfonsäure - (2.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3$ = $C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 230).

7 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (2.3.6), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure-(3.6.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$ = [Formel: H_2N, HO_3S, SO_3H, SO_3H]. *B.* s. im Artikel Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7). — $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3 + 3H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kalter Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**. 542; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**. 1201).

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111**, 313.

b) Aminoderivat einer Trisulfonsäure $C_nH_{2n-14}O_9S_3$.

4.4'-Diamino-diphenyl-trisulfonsäure-(3.3'.x), Benzidin-trisulfonsäure-(3.3'.x) $C_{12}H_{12}O_9N_2S_3 = HO_3S\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Entsteht neben Benzidin-disulfonsäure-(3.3') (S. 795) und Benzidin-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x') (S. 804) bei anhaltendem Erhitzen von Benzidinsulfat (Bd. XIII, S. 219) mit überschüssigem Schwefelsäuremonohydrat auf 180—190°; man gießt in Wasser, filtriert von der ausgeschiedenen Disulfonsäure ab und neutralisiert das Filtrat mit $BaCO_3$, wobei das Bariumsalz der Trisulfonsäure und das der Tetrasulfonsäure erhalten werden, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht voneinander getrennt werden können (GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2465; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* **1**, 495). — Blättchen mit $2H_2O$; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther (G., D.). — $Ba_3(C_{12}H_9O_9N_2S_3)_2 + 12H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., D.).

c) Aminoderivat einer Trisulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_9S_3$.

α-[x-Sulfo-anilino]-triphenylmethan-trisulfonsäure-(x.x'.x'') $C_{25}H_{21}O_{12}NS_4 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_4\cdot SO_3H)_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Anilino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1344) mit $H_2S_2O_7$ bei höchstens 60° (ELBS, *B.* **17**, 704). — Die freie Säure und ihre Salze sind äußerst leicht löslich in Wasser. Die Säure ist in verdünnter saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orangegelb. — $Cu_2C_{25}H_{17}O_{12}NS_4$. Moosgrüne blumenkohlartige Masse (aus verdünnter wäßriger Lösung). — $Ba_2C_{25}H_{17}O_{12}NS_4$ (bei 100°). Weißes Krystallpulver (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol).

4. Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-12}O_{12}S_4$.

2-Amino-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7), Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) $C_{10}H_9O_{12}NS_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (S. 802) mit überschüssiger stark rauchender Schwefelsäure auf 100—130° (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 542; DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1203). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (Bd. XI, S. 292) mit NH_3 auf 180° (B. & Co.; D., K., *B.* **27**, 1204). — Beim Erwärmen mit verd. Säuren entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7). — $Ba_2C_{10}H_5O_{12}NS_4 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

[Formel: SO_3H; $HO_3S\cdot$; $\cdot NH_2$; $HO_3S\cdot$; $\cdot SO_3H$]

Sultame von Amino-naphthalin-tetrasulfonsäuren $C_{10}H_7O_{11}NS_4 = (HO_3S)_3C_{10}H_3<{NH \atop SO_2}$ s. Syst. No. **4333**.

b) Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}S_4$.

Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_{12}S_4$.

1. ***Aminoderivat einer Diphenyl-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x')*** $C_{12}H_{10}O_{12}S_4 = C_{12}H_6(SO_3H)_4$.

4.4'-Diamino-diphenyl-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x'), Benzidin-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x') $C_{12}H_{12}O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2C_6H_2(NH_2)\cdot C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *A.* **207**, 314; LIMPRICHT, *B.* **23**, 1053; *A.* **261**, 310. — *B.* Durch mindestens 10 Minuten langes starkes Erhitzen von Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (S. 794) mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1543). — Brauner Sirup, aus dem sich beim Stehen über konz. Schwefelsäure zuweilen Krystalle abscheiden (L., *B.* **14**, 1544). Die Salze krystallisieren schwer; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und schwer in Alkohol (L., *B.* **14**, 1543). — $Ba_2C_{12}H_8O_{12}N_2S_4 + 14H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (L., *B.* **14**, 1543).

2. ***Aminoderivat einer Diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x')*** $C_{12}H_{10}O_{12}S_4 = C_{12}H_6(SO_3H)_4$.

4.4'-Diamino-diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x'), Benzidin-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x') $C_{12}H_{12}O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2C_6H_2(NH_2)\cdot C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* s. S. 803 im Artikel Benzidin-trisulfonsäure-(3.3'.x) (GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2466; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* **1**, 495). — Nadeln mit 6 H_2O. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in starkem Alkohol (G., D.). — $Ba_2C_{12}H_8O_{12}N_2S_4 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (G., D.).

Q. Amino-oxy-sulfonsäuren.

In diese Klasse gehören u. a. die zahlreichen Amino-oxy-naphthalin-sulfonsäuren, unter ihnen sowohl diejenigen, welche jede der 3 funktionellen Gruppen NH_2, OH, SO_3H einmal, als auch solche, die sie mehrfach enthalten. Die Auffindung der einzelnen Verbindungen wird durch die folgende Übersicht erleichtert. In der linken Hälfte sind die Stellungsziffern bezogen auf die zugrunde liegenden Oxy-naphthaline, in der rechten auf die zugrunde liegenden Amino-naphthaline.

Monooxy-monoamino-naphthalin-monosulfonsäuren.
(Vgl. auch die Anmerkung 2 auf S. 891).

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
OH	NH_2	SO_3H		OH	NH_2	SO_3H	Seite
1	2	3	=	1	2	3	823
1	2	4	=	1	2	4	833
1	2	5	=	1	2	5	834
1	2	7	=	1	2	7	837
1	3	5	=	4	2	8	835
1	3	6	=	4	2	7	836
1	3	7	=	4	2	6	837
1	4	2	=	4	1	3	822
1	4	6	=	4	1	7	836
1	4	7	=	4	1	6	837
1	4	8	=	4	1	5	838
1	5	2 ?	=	5	1	6 ?	822
1	5	3	=	5	1	7	823
1	5	4	=	5	1	8	833
1	5	6	=	5	1	2	837
1	5	8	=	5	1	4	838
1	6	3	=	5	2	7	823
1	6	4	=	5	2	8	833
1	7	3	=	8	2	6	828
1	8	2	=	8	1	7	822
1	8	3	=	8	1	6	832
1	8	4	=	8	1	5	834
1	8	5	=	8	1	4	835
1	8	6	=	8	1	3	837
1	8	7	=	8	1	2	837
2	1	4	=	2	1	4	846
2	1	5	=	2	1	5	847
2	1	6	=	2	1	6	847
2	1	7	=	2	1	7	849
2	1	8	=	2	1	8	850
2	3	7	=	3	2	6	849
2	4	1	=	3	1	4	845
2	4	7	=	3	1	6	849
2	5	7	=	6	1	3	850
2	5	8	=	6	1	4	850
2	6	8	=	6	2	4	850
2	7	3	=	7	2	6	846
2	7	x	=	7	2	x	851
2	8	5	=	7	1	4	847
2	8	6	=	7	1	3	848

Monooxy-monoamino-naphthalin-disulfonsäuren.
(Vgl. auch die Anmerkung 1 auf S. 891).

Stellung der Gruppen OH	NH_2	$(SO_3H)_2$		Stellung der Gruppen OH	NH_2	$(SO_3H)_2$	Seite
1	2	3.6	=	1	2	3.6	840
1	2	3.8	=	1	2	3.8	843
1	2	4.6	=	1	2	4.6	844
1	2	4.7	=	1	2	4.7	844
1	2	4.8	=	1	2	4.8	844
1	4	2.5	=	4	1	3.8	838
1	5	3.6	=	5	1	2.7	840
1	5	3.7	=	5	1	3.7	843
1	6	3.5	=	5	2	1.7	839
1	6	3.7	=	5	2	3.7	843
1	7	3.6	=	8	2	3.6	840
1	8	2.4	=	8	1	5.7	838
1	8	2.5	=	8	1	4.7	839
1	8	3.5	=	8	1	4.6	839
1	8	3.6	=	8	1	3.6	840
1	8	4.5?	=	8	1	4.5?	843
1	8	4.6	=	8	1	3.5	844
1	8	5.7	=	8	1	2.4	845
2	1	3.6	=	2	1	3.6	851
2	1	3.7	=	2	1	3.7	851
2	1	4.6	=	2	1	4.6	852
2	1	4.7	=	2	1	4.7	852
2	1	6.8	=	2	1	6.8	852
2	3	5.7	=	3	2	6.8	852
2	5	3.7	=	6	1	3.7	851
2	7	3.6	=	7	2	3.6	851
2	7	x.x	=	7	2	x.x	852

Monooxy-monoamino-naphthalin-trisulfonsäuren.

Stellung der Gruppen OH	NH_2	$(SO_3H)_3$		Stellung der Gruppen OH	NH_2	$(SO_3H)_3$	Seite
1	2	3.6.8	=	1	2	3.6.8	845
1	8	3.5.7	=	8	1	2.4.6	845
2	1	3.6.8	=	2	1	3.6.8	853

Monooxy-diamino-naphthalin-monosulfonsäuren.

Stellung der Gruppen OH	$(NH_2)_2$	SO_3H		Stellung der Gruppen OH	$(NH_2)_2$	SO_3H	Seite
1	2.4	7	=	4	1.3	6	838
1	2.7	3	=	1	2.7	3	832
1	2.8	5	=	8	1.7	4	836
1	5.6	3	=	5	1.2	7	832
1	5.7	3	=	5	1.3	7	833
1	6.7	3	=	5	2.3	7	833
1	7.8	5	=	8	1.2	4	836
2	1.4	6	=	2	1.4	6	848
2	1.x	8	=	2	1.x	8	850
2	4.8	6	=	3	1.5	7	848

Monooxy-diamino-naphthalin-disulfonsäuren.

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
OH	$(NH_2)_2$	$(SO_3H)_2$		OH	$(NH_2)_2$	$(SO_3H)_2$	Seite
1	2.8	3.5	=	8	1.7	4.6	840
1	2.8	3.6	=	8	1.7	3.6	843
1	7.8	3.6	=	8	1.2	3.6	843

Dioxy-monoamino-naphthalin-monosulfonsäuren.

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
$(OH)_2$	NH_2	SO_3H		$(OH)_2$	NH_2	SO_3H	Seite
1.3	7	6	=	6.8	2	3	858
1.3	8	6	=	6.8	1	3	858
1.6	5	3	=	2.5	1	7	858
1.6	7	3	=	3.8	2	6	858
1.6	8	3	=	3.8	1	6	858
2.7	1	4	=	2.7	1	4	859

Dioxy-monoamino-naphthalin-disulfonsäure.

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
$(OH)_2$	NH_2	$(SO_3H)_2$		$(OH)_2$	NH_2	$(SO_3H)_2$	Seite
1.8	2	3.6	=	1.8	2	3.6	859

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des Oxybenzols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$ (Bd. VI, S. 110).

Aminoderivate von Monosulfonsäuren des Oxybenzols.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234). Vgl. auch S. 814, 817.

OH · SO_3H · NH_2

4-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), Aminophenolsulfonsäure I $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von reduzierenden Substanzen (z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Glycerin, Glykose, Kohle, Quecksilber) (Brunner, Vuilleumier, *C.* **1908** II, 587); bei Anwendung von Resorcin entsteht daneben Resorufin (s. bei seiner Leukoverbindung, dem 2.7-Dioxy-phenoxazin; Syst. No. 4251) (Brunner, Kraemer, *B.* **17**, 1867; Nietzki, Dietze, Mäckler, *B.* **22**, 3027). Entsteht in sehr geringer Menge auch beim Erhitzen von Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure allein auf 225° (Br., Vu.). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure (D: 1,84) an einer Platinkathode bei 80—90° (Noyes, Clement, *B.* **26**, 990). Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart reduzierender Substanzen wie Hydrochinon (Br., Vu.) oder bei der elektrolytischen Reduktion in starker Schwefelsäure (Noyes, Dorrance, *B.* **28**, 2351). Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitrophenol (Bd. VI, S. 226) in starker Schwefelsäure (Noy., Do.). Durch Reduktion von Chinonchlorimid (Bd. VII, S. 619) mit schwefliger Säure (Schmitt, Bennewitz, *J. pr.* [2] **8**, 7; Hirsch, *B.* **13**, 1906) oder Natriumdisulfit (Schmitt, Ben.). Durch Einkochen einer Lösung von Chinon-oxim (4-Nitroso-phenol: Bd. VII, 622) in Natriumdisulfitlösung, neben einer

[4-Amino-phenol]-disulfonsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 71368; *Frdl.* **3**, 57). Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1938; BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* **4**, 58). Beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 236) mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart von Kupferverbindungen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202566; *C.* **1908** II, 1659). Durch Reduktion von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 237) mit Zinn und Salzsäure (POST, *A.* **205**, 51). Beim Erwärmen von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) mit rauchender (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] **8**, 8; POST, *A.* **205**, 49) oder mit konz. (G. COHN, *A.* **309**, 236) Schwefelsäure. Beim Erwärmen von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben wenig 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (s. u.) (BAUER, *B.* **42**, 2110). Bei kurzem Kochen von Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) mit 80—90%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler, neben 4-Amino-phenol und Essigester (G. COHN). Bei 3-stdg. Erhitzen von 6 g 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) mit 60 ccm n-Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 175—180° (BAU., *B.* **42**, 2114). — *Darst.* Man trägt 10 g 4-Amino-phenol in 30 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte ein und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade (BAU., *B.* **42**, 2107).

Nadeln (aus heißem Wasser) (POST). Enthält Krystallwasser, das bei 100° entweicht (NOY., CLE.). Bräunt sich beim Erhitzen, ohne bis 300° zu schmelzen (G. COHN). 1 Tl. löst sich in etwa 1500 Tln. Wasser von 14° (POST, *A.* **205**, 53; vgl. auch SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] **69**, 337). Fast unlöslich in Alkohol und Äther (NOY., CLE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8{,}31 \times 10^{-6}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 613). Äußerst leicht löslich in Ammoniak (SCHMITT, BEN.), leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung (NOY., DO.). Die alkal. Lösungen zeigen nur sehr schwache Fluorescenz (GEI. & Co.). Sie bräunen sich rasch (POST; G. COHN; NOY., DO.). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung der Säure schwach bläulichviolett (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure Chinon. (G. COHN). Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte (BRU., KRAE.), ebenso FEHLINGsche Lösung (G. COHN). Bei der Einw. überschüssigen Broms in der Hitze entsteht Bromanil (Bd. VII, S. 642) (SCHULTZ, STÄ., *J. pr.* [2] **69**, 337; vgl. POST, *A.* **205**, 53). Bei der Einw. von 8 g Brom auf eine wäßrige, mit Eis gekühlte Suspension von 10 g 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) bilden sich geringe Mengen von Chinonsulfonsäure (Bd. XI, S. 330) (SCHULTZ, STÄ., *J. pr.* [2] **69**, 341). Beim Eintragen von Bleidioxyd in eine Suspension der Säure in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht in reichlicher Menge Chinonsulfonsäure (SCHULTZ, STÄ.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf mit Wasser verriebene 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) entsteht 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (BEN., *J. pr.* [2] **8**, 52). Diese entsteht auch beim Erwärmen der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit Salpetersäure, selbst in Gegenwart von Harnstoff (BEN.), neben etwas Chinon (BEN.; SCHULTZ, STÄ.). Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° entsteht salzsaures 4-Amino-phenol (NOY., CLE.). — Verwendung zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes: DAHL & Co., D. R. P. 116338; *C.* **1901** I, 76; *Schultz, Tab.* No. 721. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAY. & Co., D. R. P. 79166; *Frdl.* **4**, 751. — $BaC_6H_5O_4NS$ (bei 100°). Blättchen (BEN.).

4-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 55° (BAUER, *B.* **42**, 2110). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Benzalamino-anisol-sulfonsäure-(2) (S. 808) mit Säure bis zur sauren Reaktion (B., *B.* **42**, 2109). Bei 1-stdg. Kochen von N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-anisol-sulfonsäure-(2)] (S. 809) mit 30%iger Schwefelsäure unter Rückfluß (B., *B.* **42**, 2113). — Scheidet sich aus konzentrierter wäßriger Lösung wasserfrei in Krystallkörnern, aus verdünnter wäßriger Lösung mit 2 H_2O in Prismen und Nadeln aus, die das Krystallwasser beim Liegen an der Luft verlieren. Beginnt von 320° an braun zu werden, verkohlt bei weiterem Erhitzen allmählich; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid allmählich eine violette Färbung (B., *B.* **42**, 2109). — Oxydiert sich leicht an der Luft, noch leichter in alkalischer Lösung; reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Kälte allmählich, sofort in der Wärme (B., *B.* **42**, 2109). Gibt man zu einer natronalkalischen, mit Natriumnitrit versetzten Lösung von 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) 20%ige Schwefelsäure unter Eiskühlung, so erhält man 4-Diazo-anisol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (B., *B.* **42**, 2110). 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit n-Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 175—180° 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 806) (B., *B.* **42**, 2114).

4-Amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co.,

D. R. P. 98839; *C.* **1898** II, 1189). Beim Kochen von 4-Acetamino-phenetol-sulfonsäure-(2) (s. u.) mit starker Alkalilauge oder mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (G. COHN, *A.* **309**, 234). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.-LA R. & Co.).

4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man führt 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses mit Anilin um (POST, *A.* **205**, 62). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Anilino-phenol-sulfonsäure-(2), 4-Oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von kalter konzentierter Schwefelsäure auf 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444) (WIELAND, GAMBARJAN, *B.* **39**, 1504). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 290—291° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in organischen Solvenzien, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid, Dichromat oder Permanganat intensiv rot. — Reduziert Silbernitratlösung und warme FEHLINGsche Lösung.

2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_8N_3S$, Formel I. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in sodaalkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111892; *C.* **1900** II, 610). — Geht durch Reduktion zunächst in die Nitro-amino-oxy-diphenylamin-

I. $O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OH$ (mit O_2N und SO_3H in o-Stellung zum NH bzw. OH)

II. $O_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OH$ (mit H_2N und SO_3H in o-Stellung zum NH bzw. OH)

sulfonsäure der Formel II (S. 809) (KALLE & Co., D. R. P. 139679; *C.* **1903** I, 748), darauf in die Diamino-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 809) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 120561; *C.* **1901** I, 1130) über. Liefert mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol 2'.4'-Dinitro-4-[2.4-dinitro-phenoxy]-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (s. u.) (B. A. S. F.).

O.N-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-[4-amino-phenol-sulfonsäure-(2)], 2'.4'-Dinitro-4-[2.4-dinitro-phenoxy]-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{11}O_{12}N_5S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Kochen in sodaalkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111892; *C.* **1900** II, 610). — Schwach gelb gefärbte Blättchen. F: 166°. — Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Schwefelfarbstoff. — Natriumsalz. Hellgelbe goldglänzende Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-Benzalamino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Einw. von Benzaldehyd in Alkohol auf eine alkal. Lösung der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (BAUER, *B.* **42**, 2107). — Die freie Säure ist nicht bekannt; sowohl das Monokalium wie das Dikaliumsalz werden in wäßr. Lösung durch Säuren unter Bildung von Benzaldehyd und 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) zersetzt. — $KC_{13}H_{10}O_4NS$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung des Dikaliumsalzes (s. u.) bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (B.). Gelblichweiße Prismen (aus Wasser). In Wasser viel schwerer löslich als das Dikaliumsalz; unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Beim Kochen der wäßr. Lösung tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. — $K_2C_{13}H_9O_4NS + H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln und Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Verliert bei 110° im Vakuum das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion und grüngelber Farbe, unlöslich in allen übrigen Lösungsmitteln.

4-Benzalamino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Benzalamino-anisol-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Behandeln des Dikaliumsalzes der 4-Benzalamino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BAUER, *B.* **42**, 2108). — Die freie Säure ist nicht bekannt; das Kaliumsalz wird in wäßr. Lösung durch Säuren sofort in Benzaldehyd und 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) zerlegt. — $KC_{14}H_{12}O_4NS + H_2O$. Gelblichweiße Blättchen (aus Wasser). Löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

4-Acetamino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine wäßr. Suspension der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Gegenwart von Natriumacetat (DAHL & Co., D. R. P. 147530; *C.* **1904** I, 233). — Nadeln. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co.

4-Acetamino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Acetamino-phenetol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen

von Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) mit der dreifachen Menge konz. Schwefelsäure (G. COHN, *A.* **309**, 233). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von 2-Brom-4-acetamino-phenetol (Bd. XIII, S. 516) mit Natriumsulfit oder Natriumdisulfit unter Druck (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 101777; *C.* **1899** I, 1175). Das Natriumsalz entsteht auch beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2) (S. 807) mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (H.-LA R. & Co., D. R. P. 98839; *C.* **1898** II, 1189). — Die freie Säure ist nur in verdünnter wäßriger Lösung beständig (H.-LA R. & Co., D. R. P. 101777; G. COHN). — $NaC_{10}H_{12}O_5NS$. Nädelchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). Luftbeständig; wird durch kurzes Kochen mit Laugen oder Säuren in Essigsäure und 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2) gespalten (G. COHN).

N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)], N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-anisol-sulfonsäure-(2)], N.N'-Bis-[4-methoxy-3-sulfo-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{16}O_{10}N_2S_2 = [-CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von Oxalsäure-bis-[(4-methoxy-phenylimid)-chlorid] (Bd. XIII, S. 473) in konz. Schwefelsäure neben geringen Mengen 5-Methoxy-isatin (Syst. No. 3240) (BAUER, *B.* **42**, 2113). Bei kurzem Erwärmen von Oxalsäure-di-p-anisidid (Bd. XIII, S. 472) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B.). — Nadeln mit 8 H_2O (aus Wasser + etwas Salzsäure). Verliert bei 115° im Vakuum das Krystallwasser. Schmilzt bei 261° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Schmeckt erst kühlend, dann bitter. — Geht bei 1-stdg. Kochen mit 30%iger Schwefelsäure in 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (S. 807) über.

4-Nitro-4'-oxy-2-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(3') $C_{12}H_{11}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch partielle Reduktion der entsprechenden Dinitro-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 808) (KALLE & Co., D. R. P. 139679; *C.* **1903** I, 748). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Schwefelkohlenstoff einen Thioharnstoff, der mit Schwefel und Schwefelalkali einen graublauen Schwefelfarbstoff liefert.

H_2N SO_3H
$O_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$

4'.6'-Dinitro-4-oxy-3'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_8N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit 1 Mol.-Gew. 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) und behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 116172; *C.* **1901** I, 75). — Gibt in der Schwefel-Schwefelalkali-Schmelze einen schwarzen Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

H_2N SO_3H
$O_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$
O_2N

4'-Oxy-2.4-diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3') $C_{12}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Dinitro-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 808) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 120561; *C.* **1901** I, 1130; CASSELLA & Co., D. R. P. 126175; *C.* **1901** II, 1107). — Ist durch Oxydation in Oxy-amino-phenazin-sulfonsäure (Syst. No. 3781) überführbar (A.-G. f. A.; vgl. C. & Co.).

H_2N SO_3H
$H_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$

N-[2-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{14}O_9N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit 1 Mol.-Gew. 5'-Chlor-2'.4'-dinitro-2-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 365) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; *C.* **1900** II, 999). — Durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein grünschwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol).

$O_2N\cdot$ $\cdot NO_2$ SO_3H
$\langle\ \rangle\cdot NH\cdot\langle\ \rangle\cdot NH\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$
OH

N-[4-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{14}O_9N_4S = (O_2N)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 11 Tln. 5'-Chlor-2'.4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445) mit 7,5 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 110 Tln. Alkohol unter Zusatz von 12 Tln. krystallisiertem Natriumacetat im Autoklaven auf 120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; *C.* **1900** II, 999). — Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser; leicht durch Kochsalz fällbar. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein blauschwarzer Farbstoff.

N.N'-Bis-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{14}O_{12}N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 71,1 Tln. 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol, 120 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), 170 Tln. krystallisiertem Natriumacetat und 1500 Tln. Wasser am Rückflußkühler (Bad. Anilin- u. Sodaf.,

D. R. P. 121211; *C.* **1901** I, 1395). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Verpuffung; leicht löslich in heißem Wasser mit gelbroter Farbe, schwer in Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 121211). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen grünschwarzen Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 112298; *C.* **1900** II, 699).

6-Chlor-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von 2-Chlor-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 631) oder von 2.6-Dichlor-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 634) mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit (KOLLREPP, *A.* **234**, 21, 25). — Krystallisiert aus heißem Wasser in wasserfreien Nadeln; diese gehen bei einwöchigem Stehen unter Wasser in Krystalle mit $2^1/_2 H_2O$ über, die bei 120° das Krystallwasser verlieren; bräunt sich bei 250°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, ziemlich löslich in siedendem 80—90%igem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,22 \times 10^{-5}$ (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 614). — Reduziert beim Kochen FEHLINGsche Lösung und Silberlösung (K.). — Salze: K. $Cu(C_6H_5O_4NClS)_2$. Gelbbraune Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser; etwas löslich in heißem. — $Zn(C_6H_5O_4NClS)_2$. Prismen. Etwas leichter löslich in heißem Wasser als das Kupfersalz. — $Ni(C_6H_5O_4NClS)_2$. Grüne Prismen. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser.

6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. eines abgekühlten Gemisches von 40 Tln. Salpetersäure von 40° Bé und 40 Tln. Schwefelsäuremonohydrat auf eine auf —5° abgekühlte Lösung von 75,6 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) in 320 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113337; *C.* **1900** II, 656). — Blaß rötlichbraune Nädelchen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 113337). — Liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol 5.2'.4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (s. u.) (B. A. S. F., D. R. P. 113337). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 123610; *C.* **1901** II, 797.

5.2'.4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_8O_{10}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113337; *C.* **1900** II, 656). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunen Schwefelfarbstoff.

4.4'-Diamino-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dinitro-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 239) mit Zinkstaub in salzsaurer (SCHMIDT, *B.* **39**, 615) oder alkal. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; *C.* **1909** II, 162) Lösung. Bei der Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) auf eine Lösung von 4.4'-Diamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 535) in wenig konz. Schwefelsäure (SCH.). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser (SCH.).

5-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), Aminophenolsulfonsäure IV $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ANDRÉ, Dissertation [BONN 1909], S. 24, 31. — *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. 3-Amino-phenol mit 3 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé im Wasserbade (OEHLER, D. R. P. 70788; *Frdl.* **3**. 59). Durch 5-stdg. Erwärmen von 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 816) mit Schwefelsäure von 66° Bé im Wasserbade (OE., D. R. P. 70788). Durch 6—8-stdg. Erwärmen der 5-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.4) (S. 817) mit Schwefelsäure von 66° Bé auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 84143; *Frdl.* **4**, 113). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (OE., D. R. P. 70788). Die 0,1%ige wäßr. Lösung wird von Eisenchlorid weinrot gefärbt (OE., D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). — Läßt sich durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure und Verkochen der entstandenen 5-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2082) mit Kupfersulfatlösung in Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234) überführen (ANDRÉ, S. 23, 27). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° oder durch trockne

Destillation mit Calciumhydroxyd entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (ANDRÉ, S. 24, 25). Durch 8—10-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit äthylschwefelsaurem Natrium im Autoklaven auf 170—180° entsteht 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (BAYER & Co., D. R. P. 82765; *Frdl.* **4**, 108). — $NaC_8H_{10}O_4NS$ (über Schwefelsäure getrocknet) (ANDRÉ, S. 21, 22). Krystallisiert aus 96%igem Alkohol in Nadeln mit 1 H_2O (ANDRÉ, S. 21; vgl. OE., D. R. P. 70788). Sehr leicht löslich in Wasser (OE.). — Bariumsalz. Krystalle mit 3 H_2O (OE., D. R. P. 70788).

Eine von GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 531 hergestellte Aminophenolsulfonsäure, die möglicherweise mit 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) zu identifizieren ist, s. S. 817.

5-Anilino-phenol-sulfonsäure-(2), 3-Oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$ [1]. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 410) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415; *Frdl.* **4**, 87). — Ziemlich leicht löslich in Wasser; Eisenchlorid färbt die neutrale oder saure Lösung violettschwarz (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415). — Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu einem Rhodaminfarbstoff: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80065; *Frdl.* **4**, 257.

4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423; *C.* **1902** II, 170). Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 383) in 4 Tln. Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 144618; *C.* **1903** II, 974; BAYER & Co., D. R. P. 194935; *C.* **1908** I, 1114; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Entsteht auch aus 4-Chlor-2-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 384) durch Sulfurieren und Verseifen des Reaktionproduktes (BAY. & Co., D. R. P. 194935). — Krystallinische Aggregate (aus heißem Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,35 Tle., bei 95° 1,69 Tle. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 148198; *C.* **1904** I, 413). — Beim Einleiten von Phosgen in die Lösung der Säure in Natronlauge bei 5—10° entsteht 5-Chlor-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) $HO_3S\cdot C_6H_2Cl<{NH \atop O}>CO$ (Syst. No. 4333) (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 140710, 144618; *C.* **1903** I, 1058; II, 974; Höchtser Farbw., D. R. P. 138043, 160040; *C.* **1903** I, 547; **1905** I, 1288; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141497; *C.* **1903** I, 1381; BAY. & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164318, 164319, 166768, 174557, 180481; *C.* **1905** I, 481; II, 1564, 1565; **1906** I, 519; II, 1540; **1907** I, 1368.

OH; H_2N · ⟨ring⟩ · SO_3H; Cl

4-Nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Schwefelalkalien auf das Dikaliumsalz der 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238); man scheidet die freie Säure mit verd. Mineralsäuren ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 123611; *C.* **1901** II, 797). — Fast farblose Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 285° unter Verpuffung (B. A. S. F., D. R. P. 123611). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 118266, 123611, 125491; *C.* **1901** I, 653; II, 797, 1186; Höchster Farbw., D. R. P. 127419, 160040; *C.* **1902** I, 152; **1905** I, 1288. — Salze: B. A. S. F., D. R. P. 123611. Monokaliumsalz. Zinnoberrote Nadeln (aus Wasser). In heißem Wasser leicht löslich mit rötlichgelber Farbe. — Dikaliumsalz. Bläulichrotes Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich mit roter Farbe. — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser.

OH; H_2N · ⟨ring⟩ · SO_3H; NO_2

4-Chlor-3-nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt eine Lösung der 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Natronlauge mit Phosgen, nitriert die gebildete 5-Chlor-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) $HO_3S\cdot C_6H_2Cl<{NH \atop O}>CO$ (Syst. No. 4333) mit Salpeterschwefelsäure und kocht die entstandene 5-Chlor-6-nitro-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) mit Calciumhydroxyd und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Natriumsalz. Nädelchen (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Löslich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkalien braunrot wird.

OH; H_2N · ⟨ring⟩ · SO_3H, · NO_2; Cl

---

[1]) So formuliert auf Grund der Angaben des nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erteilten D. R. P. 245230 (*C.* **1912** I, 1347) von LEONHARDT & Co.

4.6-Diamino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4.6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_8O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238) mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 128619; *C.* **1902** I, 550). Durch Verseifung von 6-Amino-4-acetamino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. u.) (CASSELLA & Co., D. R. P. 163185; *C.* **1905** II, 1300). — In Wasser leicht löslich (H. F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

OH; $H_2N\cdot$, $\cdot SO_3H$; NH_2

6-Amino-4-acetamino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 460) durch aufeinanderfolgendes Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 149106, 163185; *C.* **1904** I, 700; **1905** II, 1300). Beim Behandeln von 22,6 Tln. des Natriumsalzes der 4.6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit 10,2 Tln. Essigsäureanhydrid; man versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion (Höchster Farbw., D. R. P. 164295; *C.* **1905** II, 1701). Entsteht auch beim Behandeln einer Lösung des salzsauren Salzes der 4.6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2) in der Wärme mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (H. F.). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 163185; H. F.). Die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 163185). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 149106, 156564; *C.* **1904** I, 700; **1905** I, 480.

6-Amino-4-[acetyläthylamino]-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{14}O_5N_2S = [CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)](H_2N)C_6H_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-[Acetyläthylamino]-phenol (Bd. XIII, S. 467) durch aufeinanderfolgendes Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 167258; *C.* **1906** I, 1123). — Verwendung zur Darstellung von Monoazofarbstoffen: C. & Co.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239). Vgl. auch S. 814, 817.

4-Chlor-2(?)-amino-phenol-sulfonsäure-(3) [1] $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 238) mit Sulfiten oder Disulfiten (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 135014, 148198; *C.* **1902** II, 1086; **1904** I, 413). — Prismatische Nädelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,24 Tle., bei 95° 4,50 Tle. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 148198). Wenig löslich in Alkohol; die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid tief braun gefärbt (I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 135014, 148198. — Salze: I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung. Ammoniumsalz. Spieße. — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. — Kupfersalz. In Wasser löslich. — Das Bariumsalz und Calciumsalz sind in heißem Wasser etwas löslich.

OH; $\cdot NH_2$(?); $\cdot SO_3H$; Cl

4-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 240) mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 150982; *C.* **1904** I, 1235). Durch Diazotieren der Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) und Verkochen der erhaltenen Diazoverbindung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 160170; *C.* **1905** I, 1448). Durch Spaltung der aus diazotiertem Anilin und Phenol-sulfonsäure-(3) erhältlichen Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] **69**, 336). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwärzt sich bei 270°, bläht sich bei 285° auf; 100 Tle. Wasser lösen bei 14° ca. 2 Tle.; unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in Ammoniak oder Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich dunkelrotbraun; Eisenchlorid färbt die neutrale Lösung bräunlichviolett (SCH., ST.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (SCH., ST.). Energische Oxydation führt zu Chinon (SCH., ST.). Überschüssiges Brom bewirkt in der Hitze Bildung von Bromanil (Bd. VII, S. 642) (SCH., ST.). Bei der Einw. von 8 g Brom auf eine wäßrige, mit Eis gekühlte Lösung von 10 g der Säure entsteht eine geringe Menge von Chinonsulfonsäure (Bd. XI, S. 330); Chinonsulfonsäure bildet sich auch in geringer Menge bei der Einw. von Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (SCH., ST.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure sowie bei der Einw. verd. Salpetersäure entsteht 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) (SCH., ST.). — $KC_6H_6O_4NS + C_6H_7O_4NS$. Rautenförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH., ST.). — $KC_6H_6O_4NS$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH., ST.). — $Ba(C_6H_6O_4NS)_2$. Beiderseits zugespitzte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol (SCH., ST.).

OH; $\cdot SO_3H$; NH_2

[1]) So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung der I. G. Farbenindustrie A. G.

4-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_4NS = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 146655; *C.* **1903** II, 1301). Durch Kochen von 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) mit Disulfit (A.-G. f. A.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Leicht löslich.

4-Amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_4NS = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem p-Phenetidin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 146655; *C.* **1903** II, 1301). Durch Kochen von 4-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 231) mit Disulfit (A.-G. f. A.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Leicht löslich.

4-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_4NS = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 4-Amino-diphenyläthers (Bd. XIII, S. 438) auf 180° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 169357; *C.* **1906** I, 1307). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Kupfersalz. Gelblichgrüne Flocken. — Calciumsalz. Schwer löslich. — Bariumsalz. Sehr schwer löslich.

2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{12}H_9O_8N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat- oder Sodalösung (Kalle & Co., D. R. P. 143494; *C.* **1903** II, 405). — Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff.

$O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OH$

4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von schwefliger Säure oder von sauren Sulfiten auf Phenolblau (Bd. XIII, S. 88) (Geigy & Co., D. R. P. 132221; *C.* **1902** II, 81). — Löslich in Wasser in jedem Verhältnis, leicht löslich in heißem Alkohol.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OH$

6-Chlor-4-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Chlor-4-amino-anisol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-4-amino-anisols (Bd. XIII, S. 511) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 198469; *C.* **1908** I, 2120). — Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit $O \cdot CH_3$, Cl, SO_3H, NH_2)

6-Chlor-4-amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Chlor-4-amino-phenetol-sulfonsäure-(3) $C_8H_{10}O_4NClS = H_2N \cdot C_6H_2Cl(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-4-amino-phenetols (Bd. XIII, S. 511) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 198469; *C.* **1908** I, 2120). — Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

5-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(3), Aminophenolsulfonsäure V $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 7-stdg. Erhitzen von Anilin-disulfonsäure-(3.5) (S. 779) mit Natronlauge auf 220° (Oehler, D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 112). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung schwach bräunlichrot. — Wird von Salzsäure bei 200° nicht zersetzt. — Natriumsalz. Blättchen mit 2 H_2O. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit OH, H_2N, SO_3H)

6-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoxazolon (Syst. No. 4278) durch Sulfurieren und Kochen der entstandenen Benzoxazolon-sulfonsäure-(6) $HO_3S \cdot C_6H_3 <^{NH}_{O}> CO$ (Syst. No. 4333) mit Natronlauge am Rückflußkühler (Cassella & Co., D. R. P. 197496; *C.* **1908** I, 1656). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit Alkohol in Phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239) überführen. — Natriumsalz. Leicht löslich.

(Formel: Benzolring mit OH, H_2N, SO_3H)

4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von 5-Chlor-benzoxazolon $C_6H_3Cl<{NH \atop O}>CO$ (Syst. No. 4278) oder 5-Chlor-2-methyl-benzoxazol $C_6H_3Cl<{N \atop O}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4195) und Verseifung der entstandenen Sulfonsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 194935; *C.* **1908** I. 1114). — Schwer löslich in kaltem Wasser.

(Formel: OH, $H_2N\cdot$, $\cdot SO_3H$, Cl)

Aminoderivat der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2) oder der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3).

2.5.6- oder 3.5.6-Trichlor-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3 oder 2) $C_{14}H_{13}O_4N_2Cl_3S$, Formel I oder II. *B.* Entsteht, neben 2.3.6- oder 2.3.5-Trichlor-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 515), beim Leiten von schwefliger Säure durch ein Gemenge von 1 Tl. 2.3.5-Trichlor-chinon-mono-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIII, S. 89) und 50 Tln. Wasser unter Erwärmen; der gebildete Niederschlag wird unter

I. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(Cl)(SO_3H)(Cl)(Cl)\cdot OH$ (Cl SO_3H oben; Cl Cl unten)

II. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(SO_3H)(Cl)(Cl)(Cl)\cdot OH$ (HO_3S Cl oben; Cl Cl unten)

Erwärmen in wäßr. Ammoniak gelöst; beim Kochen der Lösung fällt zunächst das Trichlor-oxy-dimethylamino-diphenylamin aus (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] **24**, 442). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241). Vgl. auch S. 817.

2-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Aminophenolsulfonsäure II $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) mit Zinn und Salzsäure (POST, *A.* **205**, 52). Beim Erwärmen von 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) mit rauchender Schwefelsäure (POST). — Farblose Rhomboeder mit $^1/_2 H_2O$. Monoklin prismatisch (LEVIN, *J.* **1882**, 1010; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 337). Nicht schmelzbar (POST). Löslich in 100 Tln. Wasser von 14° (POST; G. SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] **69**, 337). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9.41×10^{-5} (EBERSBACH, *Ph. Ch.* **11**, 612). Eisenchlorid färbt die $0,1^0/_0$ige wäßrige Lösung der Säure intensiv kirschrot, später braun (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). — Liefert beim Diazotieren 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] **8**, 53). Liefert mit Phosgen Benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_3<{NH \atop O}>CO$ (Syst. No. 4333) (Höchster Farbw., D. R. P. 188378; *C.* **1907** II, 1467). — Dient zur Darstellung des Azofarbstoffs Diamantschwarz (*Schultz, Tab.* No. 157); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 154, 155, 156; OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdl.* **2**, 319; ERDMANN, BORGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* **4**, 785; BAYER & Co., D. R. P. 164317, 164318, 164319, 164516, 166768, 174557, 180481; *C.* **1905** II, 1564, 1565; **1906** I, 519; II, 1540; **1907** I, 1368; Höchster Farbw., D. R. P. 160040; *C.* **1905** I, 1288; GEIGY & Co., D. R. P. 163054; *C.* **1905** II, 1143.

(Formel: OH, $\cdot NH_2$, SO_3H)

2-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **74**, 98). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich durch Oxydation braun, mit verdünnter neutraler Eisenchloridlösung bordeauxrot und reduziert Silbernitratlösung.

2-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156156; *C.* **1904** II, 1674). — Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (B. A. S. F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F. Verwendung zur Darstellung eines Farbstoffs der Triphenylmethanreihe: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 171684; *C.* **1906** II, 645.

2-Amino-1-o-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_6NS_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von o-Toluolsulfochlorid auf 2-Nitro-

phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) in sodaalkalischer Lösung und Reduktion der erhaltenen 2-Nitro-1-o-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; *C.* **1908** I, 1224). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co.

2-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_6NS_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; *C.* **1908** I, 1224). — Krystalle. — Liefert mit salpetriger Säure eine nahezu unlösliche schwach gelblich gefärbte Diazoverbindung. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Natriumsalz. Blättchen. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid und Hinzufügen von Anilin zu dem Reaktionsprodukt (POST, *A.* **205**, 58, 61). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2'.4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_9O_8N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit der äquimolekularen Menge 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Erhitzen in Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113795; *C.* **1900** II, 797). — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein grünschwarzer Baumwollfarbstoff. — Natriumsalz. Gelbrote Kryställchen.

O_2N, OH; $O_2N\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3$; SO_3H

2-Benzamino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{11}O_5NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (POST, *A.* **205**, 56, 59). — $NaC_{13}H_{10}O_5NS + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Verwittert beim Liegen an der Luft. Verliert das Krystallwasser vollständig über Schwefelsäure. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Ca(C_{13}H_{10}O_5NS)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $Sr(C_{13}H_{10}O_5NS)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Schuppen. Verliert das Krystallwasser bei 160°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{13}H_{10}O_5NS)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4?)], N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-anisol-sulfonsäure-(4?)], N.N'-Bis-[2-methoxy-5(?)-sulfo-phenyl]-oxamid $C_{16}H_{16}O_{10}N_2S_2 = [-CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Oxalsäure-bis-[(2-methoxy-phenylimid)-chlorid] (Bd. XIII, S. 374) mit konz. Schwefelsäure (BAUER, *B.* **42**, 2115). Beim Erwärmen von Oxalsäure-di-o-anisidid (Bd. XIII, S. 374) mit konz. Schwefelsäure (B.). — Haarförmige Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 271° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid und anderen Metallsalzen Niederschläge. — $(NH_4)_2C_{16}H_{14}O_{10}N_2S_2 + 2 H_2O$. Weiße Prismen (aus Wasser). Verliert bei 115° im Vakuum das Krystallwasser.

4'.6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-disulfonsäure-(5.2') $C_{12}H_9O_{11}N_3S_2$, Formel I. *B.* Durch Kondensation von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI. S. 79) mit

I. HO_3S, OH; $O_2N\cdot C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3$; O_2N, SO_3H II. SO_3H; NH; $\cdot SO_3H$; $O_2N\cdot$; O

2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *C.* **1908** II, 839). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 7-Nitro-phenoxazin-disulfonsäure-(3.5) (Formel II) (Syst. No. 4333).

6-Chlor-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) mit Eisenpulver und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 124790; *C.* **1901** II, 1105). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B. A. S. F.). — Liefert mit Phosgen 7-Chlor-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}>CO$ (Syst. No. 4333) (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.

OH; $Cl\cdot C_6H_2\cdot NH_2$; SO_3H

5-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in Benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_3<^{NH}_{O}>CO$ (Syst. No. **4333**) über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 5–10° und zersetzt die entstandene 6-Nitro-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) mit Natronlauge von 40° Bé bei 90° (Höchster Farbw., D. R. P. 188378; *C.* **1907** II, 1467). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

OH · NH_2 · O_2N · SO_3H

6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) mit Schwefelammonium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121427; *C.* **1901** I, 1396) oder Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 148213; *C.* **1904** I, 414). Durch Behandeln von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Salpeterschwefelsäure bei 0—3° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 93443; *Frdl.* **4**, 765). — Prismen. Schwer löslich in kaltem. leicht in heißem Wasser mit rotgelber Farbe; schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe; Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung schmutzig grüngelb (Ges. f. chem. Ind.). — Bildet auf Wolle einen ockerfarbenen, seifenechten Chromlack (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 159; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 93443; H. F., D. R. P. 127419, 143892, 148213, 160040; *C.* **1902** I, 151; **1903** II, 610; **1904** I, 414; **1905** I, 1288; B. A. S. F., D. R. P. 118266, 121427, 125491; *C.* **1901** I, 653, 1396; II, 1186; OEHLER, D. R. P. 158149; *C.* **1905** I, 574; Soc. St. Denis, D. R. P. 169579; *C.* **1906** I, 1721; BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164319, 166768, 174557; *C.* **1905** I, 481; II, 1564, 1565; **1906** I, 519; II, 1540; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 171904; *C.* **1906** II, 643. — Natriumsalz. Rotbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit ziegelroter Farbe (Ges. f. chem. Ind.). — Kaliumsalz. Braune Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit bräunlichgelber Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 121427). — Kupfersalz. Grüne Nadeln (Ges. f. chem. Ind.). — Bariumsalz. Rotbraune Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe (Ges. f. chem. Ind.). — Bleisalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (Ges. f. chem. Ind.).

OH · O_2N · NH_2 · SO_3H

6-Nitro-2-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_7N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren der (nicht näher beschriebenen) 2-Acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) oder durch Acetylieren der 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) (s. o.) (KALLE & Co., D. R. P. 182853; *C.* **1907** II, 764). — Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht 2-Amino-6-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 817).

6-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_6N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 6-Chlor-2-amino-phenol sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung mit Phosgen, nitriert die gebildete 7-Chlor-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_2Cl<^{NH}_{O}>CO$ (Syst. No. **4333**) mit Salpeterschwefelsäure und kocht die entstandene 7-Chlor-6-nitro-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) mit Kalkmilch (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Die Alkalisalze bilden goldgelbe Blättchen, die in Alkalien mit dunkelgelbroter Farbe löslich sind.

OH · Cl · NH_2 · O_2N · SO_3H

3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Aminophenolsulfonsäure III $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *B.* **39**, 3345. — *B.* Aus Anilin-disulfonsäure-(2.5) (S. 780) durch Alkalischmelze (OEHLER, D. R. P. 74111; *Frdl.* **3**, 58). — Blättchen, Nadeln oder derbe prismatische Krystalle (aus Wasser). Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (OE., D. R. P. 74111). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung der Säure sehr schwach rötlich (OE., D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). — Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der entstandenen Diazoverbindung mit Alkohol und Kupferpulver bis zum Sieden in Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) überführen (ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 18). Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° Bé im kochenden Wasserbade in 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 810) umgewandelt (OE., D. R. P. 70788; *Frdl.* **3**, 59; ANDRÉ, S. 20). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° oder bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes mit Calciumhydroxyd entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (ANDRÉ, S. 16, 17, 19; vgl. OE., D. R. P. 74111). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 339, 481; OE., D. R. P. 71182, 71228, 71229, 71230, 86009; *Frdl.* **3**, 645, 647, 693; **4**, 976; BAYER & Co., D. R. P. 78625; *Frdl.* **4**, 924; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P.

OH · NH_2 · SO_3H

119829; *C.* **1901** I, 1027. — $NaC_6H_6O_4NS + 3H_2O$ (ANDRÉ, S. 15). Krystalle (aus 20%igem Alkohol). Verliert bei 105° das Krystallwasser (ANDRÉ, S. 15). Leicht löslich in Wasser (OE., D. R. P. 74111). — $Ba(C_6H_6O_4NS)_2 + 6H_2O$ (ANDRÉ, S. 15; vgl. dagegen OE., D. R. P. 74111). Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (OE., D. R. P. 74111).

3-Anilino-phenol-sulfonsäure-(4), 3-Oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{11}O_4NS$, Formel I. Die von der Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415; *Frdl.* **4**, 87 als solche

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)(SO_3H)$ II. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$

beschriebene Verbindung ist von LEONHARDT & Co., D. R. P. 245230; *Frdl.* **10**, 854; *C.* **1912 I**, 1347 als 5-Anilino-phenol-sulfonsäure-(2) (Formel II) (S. 811) erkannt worden.

2.6-Diamino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2.6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) (Höchster Farbw., D. R. P. 147880; *C.* **1904** I, 135) mit Zinkstaub und Salzsäure (H. F., D. R. P. 148212; *C.* **1904** I, 487). — Weiße Krystallflitter. Verlauf der Leitfähigkeit während des Neutralisierens („Leitfähigkeitstitration“) als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 741. — Oxydationsmittel färben die Lösung der Säure tiefbraun (H. F., D. R. P. 148212). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 288, 289; H. F., D. R. P. 148212, 165575; *C.* **1904 I**, 487; **1906** I, 110.

(Formel: $C_6H_2(OH)(NH_2)_2(SO_3H)$ — OH, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, SO_3H)

2.6-Diamino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2.6-Diamino-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_{10}O_4N_2S = (H_2N)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) in saurer oder neutraler Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 148085; *C.* **1904** I, 135). — Farblose Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Wird durch salpetrige Säure in 2.6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) verwandelt.

2-Amino-6-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 816) (CASSELLA & Co., D. R. P. 167257; *C.* **1906** I, 1123) mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 182853; *C.* **1907** II, 764).

Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Oxybenzolsulfonsäure sie abzuleiten sind.

3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(x) von Klappert, 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(x) von Klappert $C_6H_7O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) in alkohol.-schwefelsaurer Lösung (KLAPPERT, *Z. El. Ch.* **8**, 792). — Weiße Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reduziert alkal. Silberlösung beim Erwärmen.

3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(x) von Gnehm, Knecht, 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(x) von Gnehm, Knecht $C_6H_7O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(x) (Bd. XI, S. 250) mit Zinn und Salzsäure (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] **73**, 531). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Wird durch verdünnte Eisenchloridlösung intensiv weinrot gefärbt. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_6O_4NS)_2 + 3H_2O$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

Aminoderivate von Disulfonsäuren des Oxybenzols.

5-Amino-1-oxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), 5-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_7O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von 3 kg des Dinatriumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 299) mit 1 kg Salmiak und 6 kg 15%igem Ammoniak bei 35—40 Atm. (BAYER & Co., D. R. P. 83447; *B.* **28** Ref., 963). — Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 810) (B. & Co., D. R. P. 84143; *Frdl.* **4**, 113). — Mononatriumsalz. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser) (B. & Co., D. R. P. 83447).

(Formel: OH, $\cdot SO_3H$, $H_2N\cdot$, SO_3H)

6-Amino-1-oxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), 6-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.4) [1]) $C_6H_7O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 95942; *Frdl.* **5**, 534; BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164319, 174557; *C.* **1905** I, 481; II, 1564, 1565; **1906** II, 1540.

[4-Amino-phenol]-α-disulfonsäure $C_6H_7O_7NS_2 = H_2N\cdot C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$ [vielleicht 4-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.6); vgl. hierzu JÄGER, D. R. P. 210702; *C.* **1909** II, 244]. *B.* Das saure Natriumsalz wird erhalten durch Kochen von 4-Nitroso-phenol (Chinonmonoxim; Bd. VII, S. 622) in Natriumdisulfitlösung mit konz. Salzsäure, neben 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 806) (GEIGY & Co., D. R. P. 71368; *Frdl.* **3**, 57). Das saure Natriumsalz entsteht auch durch 1—2-stdg. Kochen einer Lösung von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) in Natriumdisulfitlösung mit konz. Salzsäure (G. & Co., D. R. P. 65236; *Frdl.* **3**, 56). Man erhitzt Azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Stdn. bei ca. 150° und behandelt die dabei als Hauptprodukt entstehende Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_3$ (s. bei Azoxybenzol; Syst. No. 2207) mit Schwefelammonium (WILSING, *A.* **215**, 229, 236). — Seideglänzende zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). Mit Eisenchlorid entsteht eine violette (W.; G. & Co., D. R. P. 65236), bald mißfarbig werdende Färbung (G. & Co., D. R. P. 65236). Die verdünnte alkalische Lösung der Säure zeigt eine blaue Fluorescenz (W.; G. & Co., D. R. P. 65236), die nach längerem Stehen verschwindet (W.). — Liefert mit salpetriger Säure die entsprechende Diazophenoldisulfonsäure (Syst. No. 2202), die beim Kochen mit Wasser in γ-Hydrochinon-disulfonsäure (Bd. XI, S. 301) übergeht (W.). Läßt sich durch gemeinsame Oxydation mit 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und Verkochen des Reaktionsproduktes in Gegenwart von Oxydationsmitteln in eine Oxy-amino-methyl-phenazin-disulfonsuäre $(HO_3S)_2(HO)C_6H\langle{N \atop N}\rangle C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$ (Syst. No. 3781) überführen (JÄ.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 70612, 81109; *Frdl.* **3**, 555; **4**, 798; vgl. *Schultz, Tab.* No. 158. — $NH_4C_6H_6O_7NS_2 + H_2O$. Rötliche Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W.). — Saures Natriumsalz. Nadeln (G. & Co., D. R. P. 65236, 71368). — $KC_6H_6O_7NS_2 + H_2O$. Gelbliche bis rötliche Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W.). — $PbC_6H_5O_7NS_2 + H_2O$. Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (W.; G. & Co., D. R. P. 65236) und Essigsäure (G. & Co., D. R. P. 65236), leicht löslich in verd. Salpetersäure (W.).

[4-Amino-phenol]-β-disulfonsäure $C_6H_7O_7NS_2 = H_2N\cdot C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$ [vielleicht 4-Amino-phenol-disulfonsäure-(3.5); vgl. hierzu JÄGER, D. R. P. 210702; *C.* **1909** II, 244]. *B.* Man erhitzt eine Lösung von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Natriumdisulfit zum Kochen und dampft so lange ein, bis die Temperatur auf etwa 115—120° gestiegen ist, läßt dann erkalten und versetzt mit etwas Wasser und ca. dem gleichen Volumen konz. Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 65236; *Frdl.* **3**, 56). — Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Wasser; die verdünnte alkalische Lösung fluoresciert blau; gibt mit Bleizucker keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violettschwarze unbeständige Färbung (G. & Co.). — Läßt sich im Gegensatz zu der isomeren α-Disulfonsäure (s. o.) nicht durch gemeinsame Oxydation mit 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) in ein Phenazinderivat überführen (JÄ.). — Saures Natriumsalz. Kurze Prismen (G. & Co.).

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-methyl-benzols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 349).

Aminoderivate der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 254).

3-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 6-Amino-o-kresol-sulfonsäure-(4) [2]) $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 255) mit Zinnchlorür und Salzsäure (G. SCHULTZ, *B.* **40**,

[1]) Über diese Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] SAKELLARIOS, *B.* **55**, 2849.

[2]) Bezifferung der vom Namen „o-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

4322), Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium (OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdl.* **2**, 320). — Weiße Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (G. SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser (OE., D. R. P. 45944; Höchster Farbw., D. R. P. 134163; *C.* **1902** II, 919). Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (G. SCH.; vgl. OE., D. R. P. 45994, 79120; *Frdl.* **2**, 320; **4**, 113). — Liefert mit Phosgen 7-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_2(CH_3)<^{NH}_{O}>CO$ (Syst. No. 4333) (H. F., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. OE., D. R. P. 45994; H. F., D. R. P. 134163, 160040; *C.* **1902** II, 919; **1905** I, 1288; BAYER & Co., D. R. P. 166768, 174557, 180481; *C.* **1906** I, 519; II, 1540; **1907** I, 1368.

6-Nitro-3-amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 3-Nitro-6-amino-o-kresol-sulfonsäure-(4)[1]) $C_7H_8O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 3-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in 7-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) $HO_3S\cdot C_6H_2(CH_3)<^{NH}_{O}>CO$ (Syst. No. 4333) über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20° und kocht die erhaltene 6-Nitro-7-methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) mit Kalkmilch (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Gelbgefärbte Blättchen. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

[Formel: CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$; $\cdot NH_2$]

Aminoderivat einer 2-Oxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure ungewisser Konstitution.

4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(x), 5-Amino-o-kresol-sulfonsäure-(x)[1]) $C_7H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 4-amino-toluol-disulfonsaurem Natrium (aus p-Toluidin durch Sulfurieren erhalten) mit 50%iger Natronlauge auf 200° unter Druck (OEHLER, D. R. P. 74111; *Frdl.* **3**, 58). — Blättchen oder derbe Krystalle (aus Wasser). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung der Säure sehr schwach rötlich (OE., D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° entsteht 4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574) (OE., D. R. P. 74111). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OE., D. R. P. 86009; *Frdl.* **4**, 976. — Natriumsalz. Nadeln oder Tafeln mit 1 H_2O (OE., D. R. P. 74111).

Aminoderivat der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 255).

5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), „5-Amino-2-oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von „3-Nitro-benzylsulfonsäure" (Bd. XI, S. 118) in 85%iger Schwefelsäure (WEISS, REITER, *A.* **355**, 192). Durch Reduktion von „5-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure" (Bd. XI, S. 256) mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 150313; *C.* **1904** I, 1114). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkalien (B. & Co., D. R. P. 150313). — Verwendung als photographischer Entwickler: B. & Co., D. R. P. 159874; *C.* **1905** I, 1200.

[Formel: $CH_2\cdot SO_3H$; $\cdot OH$; $H_2N\cdot$]

2. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-benzols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 373).

Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4).

6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4-Amino-m-kresol-sulfonsäure-(6)[2]) $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1938). — Nadeln (aus Natriumacetatlösung). Zersetzt sich beim Erhitzen (G.). — Liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 110881; *C.* **1900** II, 546).

[Formel: CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot OH$; SO_3H]

Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 256).

4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), 6-Amino-m-kresol-sulfonsäure-(4)[2]) $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 257) mit Zinnchlorür und Salzsäure (G. SCHULTZ, *B.* **40**, 4323). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln (SCH.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 180481; *C.* **1905** I, 481; II, 1564; **1907** I, 1368.

[Formel: CH_3; $HO_3S\cdot$; $\cdot OH$; NH_2]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

[2]) Bezifferung der vom Namen „m-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 373.

Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]).

6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1[1]), „6-Amino-3-oxy-benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von „2-Nitro-benzylsulfonsäure" (Bd. XI, S. 118) in 85%iger Schwefelsäure (WEISS, REITER, *A.* **355**, 188). — Farblose Nadeln.

$CH_2 \cdot SO_3H$; $H_2N \cdot$; $\cdot OH$

3. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-methyl-benzols*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 389).

Aminoderivat der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258).

5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(3)[1] $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) und Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 134163; *C.* **1902** II, 919). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: H. F.

CH_3; $\cdot SO_3H$; $H_2N \cdot$; OH

Aminoderivate der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259).

5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)[1] $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) und darauffolgende Reduktion der entstandenen Nitroverbindung (OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdl.* **2**, 319; Höchster Farbw., D. R. P. **134163**; *C.* **1902** II, 919). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H. F., D. R. P. **134163**). Eisenchlorid färbt die verdünnte wäßrige Lösung schwach grünlich (OE.). — Die Einw. von Phosgen führt zu 5-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) $HO_3S \cdot C_6H_2(CH_3) <^{NH}_{O}> CO$ (Syst. No. 4333) (H. F., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 163054; *C.* **1905** II, 1143; BAYER & Co., D. R. P. 164319, 175625; *C.* **1905** II, 1565; **1906** II, 1748.

CH_3; $H_2N \cdot$; $\cdot SO_3H$; OH

2-Nitro-5-amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 3-Nitro-6-amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)[1] $C_7H_8O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man acetyliert 5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), nitriert die Acetylverbindung und verseift (KALLE & Co., D. R. P. 168857; *C.* **1906** I, 1721). Man führt 5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in 5-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) $HO_3S \cdot C_6H_2(CH_3) <^{NH}_{O}> CO$ (Syst. No. 4333) über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20° und kocht die erhaltene 6-Nitro-5-methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) mit Kalkmilch (Höchster Farbw., D. R. P. 197807; *C.* **1908** I, 1812). — Gelbe Blättchen. In Wasser ziemlich leicht löslich (H. F.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.; H. F.

CH_3; $\cdot NO_2$; $H_2N \cdot$; $\cdot SO_3H$; OH

6-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)[1] $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4) (S. 782) mit der 2—3-fachen Menge 50%iger Natronlauge auf 200° (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* **4**, 113). — Blättchen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung

CH_3; $H_2N \cdot$; $\cdot SO_3H$; OH

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

schwach rotviolett. — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° entsteht 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol[1]) (F: 157°) (Bd. XIII, S. 598). — Natriumsalz. Tafeln. Verwittert an der Luft.

5.5'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{16}O_6N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5.5'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 260) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FICHTER, FRÖHLICH, JALON, *B.* **40**, 4422). — Kryställchen (aus Wasser).

SO_3H SO_3H / $CH_3\cdot C_6H_2\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2\cdot CH_3$ / NH_2 NH_2

3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VI, S. 492).

2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4-Amino-symm.-m-xylenol-sulfonsäure-(2)[2]) $C_8H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. eiskalter stark verdünnter Schwefelsäure auf 2-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1935) (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 304). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, mäßig leicht löslich in siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung färbt sich nach Zusatz von α-Naphthol beim Schütteln mit Luft blau (Indophenolreaktion). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 160° unter teilweiser Verkohlung in Schwefelsäure und 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 633) zerlegt.

CH_3 / $\cdot NH_2$ / $HO\cdot$ $\cdot CH_3$ / SO_3H

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VI, S. 494).

3-Nitro-5-amino-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 6-Nitro-4-amino-p-xylenolmethyläther-sulfonsäure-(3)[3]) $C_9H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Ammoniumhydrosulfid auf 3.5.6-Trinitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 497) (BLANKSMA, *R.* **24**, 50). — Farblose Krystalle. F: 252° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 635).

CH_3 / $HO_3S\cdot$ $\cdot O\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot$ $\cdot NO_2$ / CH_3

4. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (Bd. VI, S. 532).

6-Amino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 5), 4-Amino-thymol-sulfonsäure-(2 oder 5)[4]) $C_{10}H_{15}O_4NS$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben einem bei 169—170° schmelzenden krystallinischen Körper beim Übergießen von Thymochinon-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 663) mit einer konz. Natriumdisulfitlösung (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 193). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Ammoniak.

I. CH_3 / $H_2N\cdot$ $\cdot SO_3H$ / $\cdot OH$ / $CH(CH_3)_2$ II. CH_3 / $H_2N\cdot$ / $HO_3S\cdot$ $\cdot OH$ / $CH(CH_3)_2$

---

[1]) Nach den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BAMBERGER, BLANGEY (*A.* **390**, 172 Anm. 1) und JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF (*Am. Soc.* **41**, 459) schmilzt 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol bei 157°.

[2]) Bezifferung der vom Namen „symm. m-Xylenol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 492.

[3]) Bezifferung der vom Namen „p-Xylenol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 494.

[4]) Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O$ = $C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 596). Vgl. auch No. 3, S. 853.

Aminoderivate von Monosulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269).

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verreibt salzsaures 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) (Seidel, *B.* **25**, 424). Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 334) mit Zinnchlorür + Salzsäure (Conrad, Fischer, *A.* **273**, 114). Durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269) und Reduktion der entstandenen 4-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür (Reverdin, de la Harpe, *B.* **25**, 1403). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid (Bd. VII, S. 726) mit wäßr. Natriumdisulfitlösung (Friedländer, Reinhardt, *B.* **27**, 239). — Nadeln (aus wäßr. Natriumsulfitlösung). Sehr wenig löslich in Wasser (S.). Die Lösung in Natriumsulfitlösung fluoresciert dunkelgrün, die Lösung in Alkalien ist rein grasgrün, wird aber sehr schnell mißfarben und braun (S.). — Bei längerem Stehen einer Lösung von 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in Natriumacetatlösung scheidet sich die Verbindung $C_{20}H_{14}O_5N_2S$ (s. u.) ab (S.). Salpetersäure (D: 1,3) oxydiert erst zu Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 333), dann zu Phthalsäure (S.; C., Fi.). Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) entsteht auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoholische Suspension trockner 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2); wendet man die letztere feucht an, so erhält man 4-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (S.).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_5N_2S$. *B.* Man läßt 32 g 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) und 170 g Natriumacetat, in Wasser zu 9 l gelöst, 14 Tage lang stehen (Seidel, *B.* **25**, 429). — Violette Nadeln (aus Alkohol); die Verbindung nimmt in mit Wasserdampf gesättigter Luft 5 Mol Wasser auf, die sie an trockner Luft teilweise verliert. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol.

5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2?), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2?) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von schwefelsaurem 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) in konz. Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 68564; *Frdl.* **3**, 486). — Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 870 Tln. Wasser von 20°. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung blau, beim Erwärmen schmutzigrot, Dichromat färbt gelb, in der Hitze violettbraun, Chlorkalk braun. Salpetrige Säure erzeugt eine intensiv grüngelbe Lösung. — Natriumsalz. Blätter. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung fluoresciert schwach grün.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) mit konz. Schwefelsäure bei 15—20°, neben 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84951; *Frdl.* **4**, 554; vgl. D. R. P. 54662, 62289, 77937; *Frdl.* **2**, 400; **3**, 458; **4**, 552); man trennt die beiden Säuren, indem man das Gemisch mit Calciumcarbonat und Wasser kocht: 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) gibt ein fast unlösliches Calciumsalz, die isomere Säure ein leicht lösliches Salz (B. A. S. F., D. R. P. 84951). Beim Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1) mit 75%iger Schwefelsäure auf 130—160° (B. A. S. F., D. R. P. 82900; *Frdl.* **4**, 552). — Wenig löslich (B. A. S. F., D. R. P. 82900). Geht bei Einw. von Schwefelsäure in 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) (S. 838) über B. A. S. F., D. R. P. 82900).

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). — An der Luft sich rötlich färbende Nadeln (aus der Lösung in Natriumsulfit durch Salzsäure). Wird bei der Einw. von Natriumamalgam unter Durchleiten von Schwefeldioxyd in wenig glatter Reaktion in 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) übergeführt.

OH · NH2 · SO3H

5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), Aminonaphtholsulfonsäure M $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit 3 Tln. Natriumhydroxyd und 1 Tl. Wasser auf 170—180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* 3, 489). Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(3) (S. 767) im geschlossenen Gefäß mit Wasser auf 150—160° oder mit verd. Säuren auf 140° (CASSELLA & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* **4**, 581). Beim Erhitzen von 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) mit 10⁰/₀iger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 130° bis 135° (C. & Co., D. R. P. 188505; *C.* **1907** II, 1467). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert bläulich (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1248. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung schwärzlich, beim Erwärmen braunschwarz (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Läßt sich durch Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung und Verseifen des Reaktionsproduktes in 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) überführen (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 238). Wird von salpetriger Säure in eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung übergeführt, die mit kalter Sodalösung eine violette, beim Erwärmen schmutzigrote Färbung mit grüner Fluorescenz gibt (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 345, 421; vgl. auch B. A. S. F., D.R.P. 75327, 82572; *Frdl.* **4**, 857, 859. — Natriumsalz. Wetzsteinähnliche Blättchen. Ziemlich schwer löslich (B. A. S. F., D. R. P. 73276).

OH · SO3H · H2N

N.N'-Carbonyl-bis-[5-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2 = CO[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man leitet Phosgen in die sodaalkalische Lösung der 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 116200; *C.* **1901** I, 70). — Pulver.

N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2 = HN\!:\!C[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man behandelt 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäßr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser.

6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), Aminonaphtholsulfonsäure J $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit Alkalien bei ca. 180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 75469; *Frdl.* **3**, 690). — Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1250. Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blau (B. A. S. F., D. R. P. 73276; *Frdl.* **3**, 490). Wird durch Eisenchloridlösung in der Kälte wenig gefärbt, in der Wärme entsteht eine braunschwarze Fällung (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 200° unter Druck entsteht Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin (S. 827) (BAYER & Co., D. R. P. 121094; *C.* **1901** I, 1394). Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen einer Lösung von 2 Tln. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in der erforderlichen Menge Natronlauge mit 7 Tln. Natriumdisulfitlösung von 33° Bé auf 80—100° (B. & Co., D. R. P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). Kocht man 1 Tl. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)

OH [1] · H2N · SO3H

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] BATTEGAY, WOLFF, *Bl.* [4] **33**, 1484.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

mit 12 Tln. Natriumdisulfitlösung von 40° Bé und 5 Tln. Wasser und behandelt das Produkt mit Alkali, so erhält man als Hauptprodukt 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) (Bucherer, *J. pr.* [2] **69**, 82; vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 134401; *C.* **1902** II, 868). Mit salpetriger Säure entsteht eine in hellgelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung, die mit kalter Sodalösung eine weinrote, beim Erwärmen violettschwarze Färbung gibt (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Beim Kochen der sodaalkalischen Lösung von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Äthylenbromid entsteht N.N'-Äthylen-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] (S. 828) (B. & Co., D. R. P. 129478; *C.* **1902** I, 791). Bei der Einw. von Formaldehyd-Natriumdisulfit auf das Natriumsalz in wäßr. Lösung erhält man ein Kondensationsprodukt, das als Komponente von Azofarbstoffen verwendbar ist (Höchster Farbw., D. R. P. 205664; *C.* **1909** I, 967). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit m-Nitro-benzaldehyd und wäßr. Alkalipolysulfid entsteht das Naphthothiazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390) (B. & Co., D. R. P. 165126; *C.* **1905** II, 1755). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung bildet sich 6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) (B. & Co., D. R. P. 119828; *C.* **1901** II, 74).

SO_3H / HO· / S / C· / N / NH_2

Läßt man auf die sodaalkalische Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid einwirken, so entsteht N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin-{[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amid} (S. 828) (B. & Co., D. R. P. 126443; *C.* **1901** II, 1372). Mit Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung entsteht 6-Benzamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) (B. & Co., D. R. P. 127141; *C.* **1902** I, 151); mit Phosgen (Bd. III, S. 13) in alkal. Lösung entsteht N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 826) (B. & Co., D. R. P. 116200; *C.* **1901** I, 70). Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung bildet sich [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 825) (H. F., D. R. P. 205662; *C.* **1909** I, 966). Mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) in sodaalkalischer Lösung wird N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff (S. 827) gebildet (B. & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70). Diese Verbindung entsteht auch, wenn man statt Thiophosgen Schwefelkohlenstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung in Gegenwart von etwas Schwefel verwendet (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380). Beim Kochen des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) wird N-Phenyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff (S. 827) gebildet (H. F., D. R. P. 132025; *C.* **1902** II, 80). Beim Kochen mit Anilin und Natriumdisulfitlösung entsteht 6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (s. u.) (Bucherer, Stohmann, *C.* **1904** I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451). 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) bildet mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird; kombiniert man zuerst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so können 2 Mol. Diazoverbindung eingeführt werden, unter Bildung von Disazofarbstoffen der nebenstehenden Formel (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 126802; *Frdl.* **6**, 974; *C.* **1902** I, 85). Durch Einw. von Diazoverbindungen auf 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in saurer Lösung und Reduktion der entstandenen Monoazofarbstoffe erhält man 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (B. & Co., D. R. P. 172319;

OH / ·N:N·R / H_2N· / ·SO_3H / R·N:N

C. **1906** II, 644; Akt.-Ges. f. Anilinf. 193350; *C.* **1908** I, 999). 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) dient zur Herstellung von Benzoechtscharlach (*Schultz, Tab.* No. 279), Oxaminviolett (*Schultz, Tab.* No. 326) und anderer Azofarbstoffe (vgl. dazu *Schultz, Tab.* No. 346, 385; vgl. ferner B. & Co., D. R. P. 88846, 92469, 92708, 121421, 121867, 122905, 129494, 177178, 198102; *Frdl.* 4, 842, 844, 939; *C.* **1901** II, 75, 520; **1902** I, 791; **1906** II, 1793; **1908** I, 1864; Leonhardt & Co., D. R. P. 114248; *C.* **1900** II, 997; Ges. f. chem. Ind. D. R. P. 126802, 169732; *C.* **1902** I, 85; **1906** I, 1810; Oehler, D. R. P. 147276, 151332; *C.* **1904** I, 62, 1506; Kalle & Co., D. R. P. 161720; *C.* **1905** II, 282; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 180147; *C.* **1907** I, 1367).

6-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_4NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Verschmelzen von N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit Alkalien (Leonhardt & Co., D. R. P. 95624; *C.* **1898** I, 816). — Schwer löslich in Wasser; fluoresciert in alkal. Lösung violett; die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung in der Kälte eine rotbraune Färbung (L. & Co., D. R. P. 95624). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co., D. R. P. 95624, 98842, 99501; *C.* **1898** I, 816; II, 1111; **1899** I, 157; Bayer & Co., D. R. P. 121868; *C.* **1901** II, 75.

6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man kocht 1 Tl. Naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) (Bd. XI, S. 290) mit 1 Tl. Anilin und 0,6 Tln. Anilinsalz, treibt aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung das Anilin ab, dampft ein und erhitzt mit 50%iger Kalilauge auf 210—220° (Leonhardt & Co., D. R. P. 114248; *C.* **1900** II, 997). Beim Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305)

mit Ammoniumsulfitlösung und Anilin im Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670). Man kocht 1 Tl. Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit 1 Tl. Anilin und 0,6 Tln. Anilinsalz, macht mit Soda alkalisch, vertreibt das überschüssige Anilin, dampft ein und erhitzt mit $50^0/_0$iger Kalilauge auf 210—220° (L. & Co., D. R. P. 114248). Beim Kochen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol (L. & Co.) und in kalten verd. Säuren (B. A. S. F., D. R. P. 122570); löslich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure, mit violetter Fluorescenz in verd. Sodalösung, ohne Fluorescenz in Natriumacetatlösung (L. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co., D. R. P. 114248; BAYER & Co., D. R. P. 121868, 177178, 198102; *C.* **1901** II, 75; **1906** II, 1793; **1908** I, 1864; B. A. S. F., D. R. P. 134029; *C.* **1902** II, 868; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 196924, 200054; *C.* **1908** I, 1506; II, 362. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 209536; *C.* **1909** I, 1625.

6-[4-Nitro-benzylamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) unter Zusatz von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 165127; *C.* **1905** II, 1755). — Beim Erhitzen mit wäßr. Alkalipolysulfid entsteht das Naphthothiazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390).

6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Behandeln der wäßr. Lösung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 119828; *C.* **1901** II, 74). — Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol; die wäßr. Lösungen der Salze fluorescieren nicht (B. & Co., D. R. P. 119828). — Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Sodalösung ein rotes Kondensationsprodukt (B. & Co., D. R. P. 179020; *C.* **1907** I, 776). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 119828, 121868, 177178; *C.* **1901** II, 74, 75; **1906** II, 1793; OEHLER, D. R. P. 127140; *C.* **1902** I, 85; Höchster Farbw., D. R. P. 204102, 205663, 208968; *C.* **1908** II, 1905; **1909** I, 966, 1623. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; aussalzbar (B. & Co., D. R. P. 119828).

6-Benzamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die sodaalkalische Lösung der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 127141; *C.* **1902** I, 151). — Leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 127141). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 127141, 198102; *C.* **1902** I. 151; **1908** I. 1864; OEHLER, D. R. P. 152483; *C.* **1904** II, 272.

6-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{12}O_7N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Behandlung der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung ihres Natriumsalzes mit 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Krystallinisch. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen + Essigsäure 6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) (G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 170045; *C.* **1904** I, 1382; **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 214798; *C.* **1909** II, 1514.

6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{12}O_7N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Behandeln der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung ihres Natriumsalzes mit 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Läßt sich durch Eisen und Essigsäure zu 6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) reduzieren (G. f. ch. I.). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 214497; *C.* **1909** II, 1513.

6-[3.5-Dinitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{11}O_9N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Behandeln der wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 414) in Gegenwart von Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Nadeln. — Wird bei Reduktion mit verd. Schwefelnatriumlösung in 6-[5-Nitro-3-amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) übergeführt.

6-Ureido-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{11}H_{10}O_5N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Wasser unter Zusatz von Soda und Ammoniak und leitet bei 40—50° Phosgen ein, oder man löst die Säure in wäßr. Kaliumcyanatlösung unterhalb 50° (Höchster Farbw.,

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

D. R. P. 205662; *C.* **1909** I, 966). — Silbergraue Krystalle. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N′-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf ein Gemenge von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Soda (Bayer & Co., D. R. P. 123693; *C.* **1901** II, 749). — Graues Pulver. Leicht löslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien (B. & Co., D. R. P. 123693). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; *C.* **1902** II, 1230.

N.N′-Carbonyl-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N′-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2 = CO[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die sodaalkal. Lösung von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bayer & Co., D. R. P. 116200; *C.* **1901** I, 70). — Leicht löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 116200). — Findet Verwendung zur Darstellung von Benzoechtscharlach (*Schultz, Tab.* No. 279; B. & Co., D. R. P. 122904; *C.* **1901** II, 520).

6-[ω-(4-Amino-phenyl)-ureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[4-Amino-phenyl]-N′-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{17}H_{15}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des aus 4-Nitro-phenylisocyanat (Bd. XII, S. 725) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) erhaltenen Kondensationsproduktes (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017; *C.* **1904** I, 1381). Beim Behandeln des Acetylderivats (s. u.) mit verd. Alkali (G. f. ch. I.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.

6-[ω-(4-Acetamino-phenyl)-ureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[4-Acetamino-phenyl]-N′-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{19}H_{17}O_6N_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung eines Gemisches aus dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in Gegenwart von Natriumacetat bei 45° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 148505; *C.* **1904** I, 488). — Weißes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.

2.6-Bis-{ω-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-ureido}-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{29}H_{24}O_{13}N_4S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die wäßrige sodaalkalische Lösung eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 732) und 2 Mol.-Gew. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) (Jäger, D. R. P. 236594; *C.* **1911** II, 321). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 280, 281, 282.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N′-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N′-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (Bayer & Co., D. R. P. 129418; *C.* **1902** I, 790). — Pulver.

N.N′-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N.N′-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (Bayer & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser; schwer löslich in verd. Mineralsäuren. Die neutralen und alkalischen Lösungen fluorescieren nicht.

N-Äthyl-N′.N″-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{23}H_{21}O_8N_3S_2 = C_2H_5\cdot N:C[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N.N′-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Äthylamin und Bleioxyd (Bayer & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

N-Phenyl-N'.N''-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{27}H_{21}O_8N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N:C[NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit Anilin und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'.N''-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{31}H_{23}O_{12}N_3S_3 = HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot N:C[NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäßr. Lösung mit dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; *C.* **1902** I, 790). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

N.N'.N''-Tris-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{31}H_{23}O_{12}N_3S_3 = HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot N:C[NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäßr. Lösung mit dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, spurenweise in Alkohol, unlöslich in Äther.

6-[ω-Phenyl-thioureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-Phenyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff $C_{17}H_{14}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kochen des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) (Höchster Farbw., D. R. P. 132025; *C.* **1902** II, 80). — Krystalle (aus wenig Wasser durch konz. Salzsäure). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in konz. Salzsäure schwer löslich. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 136614; *C.* **1902** II, 1440.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{16}O_8N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemisch von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) in schwach sodaalkalischer Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelpulver (BAYER & Co., D. R. P. 123886; *C.* **1901** II, 839). — Hellgraues Pulver. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (B. & Co., D. R. P. 123886). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; *C.* **1902** II, 1230.

HO, OH; $HO_3S \cdot$ [Naphthalin] $NH \cdot CS \cdot NH$ [Naphthalin] $\cdot SO_3H$

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{16}O_8N_2S_3 = CS[NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70) oder mit Schwefelkohlenstoff in sodaalkalisch-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380). — Weiße Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 116201). — Gibt beim Erwärmen des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd das entsprechende Guanidinderivat (S. 826) (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 126133; *C.* **1901** II, 1139.

6-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin $C_{12}H_{11}O_6NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit chloressigsaurem Natrium in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). — Graues Pulver. Unlöslich in Alkohol (OE.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 121868, 177178; *C.* **1901** II, 75; **1906** II, 1793; OE., D. R. P. 152679.

Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, 5.5'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7') $C_{20}H_{15}O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung mit 3,5 Tln. Natriumdisulfitlösung von 33° Bé auf 80—100° (BAYER & Co., D. R. P. 114974; *C.* **1900** II, 1093). Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser im Autoklaven auf 200° unter zeitweisem Ablassen des abgespaltenen Ammoniaks (B. & Co., D. R. P. 121094; *C.* **1901** I, 1394). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 114974). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach blauviolett (B. & Co., D. R. P. 114974). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 114841, 198102; *C.* **1900** II, 1094; **1908** I, 1864. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 209536; *C.* **1909** I, 1625.

HO, OH; $HO_3S \cdot$ [Naphthalin] $\cdot NH \cdot$ [Naphthalin] $\cdot SO_3H$

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

N.N'-Äthylen-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-äthylendiamin $C_{22}H_{20}O_8N_2S_2 = HO_3S\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol-Gew. Äthylenbromid oder Äthylenchlorid in Gegenwart von Soda (BAYER & Co., D. R. P. 129478; *C.* **1902** I, 791). — Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien; gibt mit salpetriger Säure eine gelbbraune schwer lösliche Nitrosoverbindung (B. & Co., D. R. P. 129478). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 126801; *C.* **1902** I. 85.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin-{[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amid} $C_{22}H_{18}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Versetzen der wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes in Gegenwart von Soda mit 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid oder Chloracetylbromid (BAYER & Co., D. R. P. 126443; *C.* **1901** II, 1372). — Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; mit Natriumnitrit entsteht in saurer Lösung eine gelbe Nitrosoverbindung (B. & Co., D. R. P. 126443). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 128195; *C.* **1902** I, 447. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; nicht aussalzbar (B. & Co.. D. R. P. 126443).

HO OH
$HO_3S\cdot C_{10}H_5 \cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5\cdot SO_3H$

6-[2-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) auf das Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* **1904** I, 1381.

6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Reduktion von 6-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017, 170045; *C.* **1904** I, 1381; **1906** I, 1718). — Weißer Niederschlag. Gibt mit salpetriger Säure eine schwer lösliche gelbliche Diazoverbindung, welche beim Alkalischmachen einen roten schwer löslichen Farbstoff liefert (G. f. ch. I., D. R. P. 170045). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 201213; *C.* **1904** I. 1381; **1908** II, 998; Höchster Farbw., D. R. P. 205663; *C.* **1909** I. 966.

6-[5-Nitro-3-amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_7N_3S = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Digerieren von 6-[3.5-Dinitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit verd. Schwefelnatriumlösung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* **1904** I, 1381.

6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Reduktion von 6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* **1904** I, 1381; Höchster Farbw., D. R. P. 204102, 205661; *C.* **1908** II. 1905; *C.* **1909** I, 966.

6-{[3-Amino-benzol-sulfonyl-(1)]-amino}-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 3-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) mit 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017; *C.* **1904** I, 1381). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.

7-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), γ-Aminonaphtholsulfonsäure, Aminonaphtholsulfonsäure G $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306) mit 30—33%igem Ammoniak im Autoklaven auf 120—150° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964; *Frdl.* **3**, 497). Beim Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthalinsulfonsäure-(3) mit Ammoniumsulfit-Lösung und Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 150° (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 89). Aus 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit Ammoniumsulfit-Lösung und Ammoniak im Autoklaven bei 140—150° (BU., SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 292). Durch Schmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) mit Kali bei 200—280° (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* **2**, 284; TÄUBER, WALDER, *B.* **29**, 2268). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (T., W.). Löslich in ca. 230 Tln. siedendem

OH
$H_2N\cdot C_{10}H_5\cdot SO_3H$

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964). Bildet ein leicht lösliches Natriumsalz (A.-G. f. A., D. R. P. 68564; *Frdl.* 3, 487). Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluoresciert blau; Eisenchlorid erzeugt in derselben eine schmutzig-bordeauxrote, Chlorkalk eine dunkelrotbraune, durch überschüssigen Chlorkalk allmählich wieder verschwindende Färbung (H. F., D. R. P. 53076). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1249; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung. — Reduziert ammoniakalische Silber- und Kupfer-Lösungen (T., W.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser im Autoklaven auf 200° entsteht 8.8'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6.6') (S. 831) (BAYER & Co., D. R. P. 121094; *C.* **1901** I, 1394). Beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 160—180° entsteht 1.3.7-Triamino-naphthalin (Bd. XIII, S. 305) (KALLE & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* 4, 600). Salpetrige Säure erzeugt 7-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) (T., W.); diese Diazoverbindung gibt bei Behandlung mit Soda einen tiefblauen Farbstoff, der bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 2.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 609). Beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* 2, 252, 563; T., W.). Überführung der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in N-Nitroaryl-Derivate: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954. Einw. von Formaldehyd: FRÖHLICH, D. R. P. 88434; *Frdl.* 4, 617. Durch Einw. von Acetaldehyd (Bd. I, S. 594) bezw. Paraldehyd (Syst. No. 2952) auf die wäßr. Suspension der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) bei 60—70° erhält man die Oxy-methyl-benzochinolin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3380) (FR., D. R. P. 93695; *Frdl.* 4, 618). Beim Kochen des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit chloressigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat entsteht N-[8-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin (S. 831) (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). Bei der Einw. von 3-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) auf die neutrale, mit Natriumacetat versetzte wäßr. Lösung der Säure erhält man die entsprechende N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-Verbindung, die durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in 7-{[3-Amino-benzol-sulfonyl-(1)]-amino}-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) übergeht (G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 170045; *C.* **1904** I, 1382; **1906** I, 1718). Beim Erhitzen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf 160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 79014; *Frdl.* 4, 570), oder mit Anilin und Disulfitlösung (B. A. S. F., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BU., STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451) wird 7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 830) gebildet. 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) gibt mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung ausgeführt wird; in saurer Lösung tritt die Diazogruppe in die o-Stellung zur Aminogruppe ein; in alkalischer Lösung erfolgt der Eintritt der Diazogruppe in den hydroxylierten Kern des Naphthalins (CA. & Co., D. R. P. 55024, 55648; *Frdl.* 2, 314, 397). Zur Reaktion mit tetrazotiertem o-Tolidin vgl. PAUL, *Z. Ang.* **17**, 364. — 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Neutralgrau (*Schultz, Tab.* No. 241), Diaminviolett (*Schultz, Tab.* No. 327), Diaminschwarz RO (*Schultz, Tab.* No. 328), Diaminschwarz BH (*Schultz, Tab.* No. 333), Diaminechtrot (*Schultz, Tab.* No. 343), Diaminbraun M (*Schultz, Tab.* No. 344), Direktindigoblau (*Schultz, Tab.* No. 440), Chloraminblau HW (*Schultz, Tab.* No. 472). Zur Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen vgl. ferner: *Schultz, Tab.* No. 245, 274, 295, 297, 329, 330, 331, 332, 335, 399, 402, 403, 436, 437, 442, 444, 461, 473, 491; ferner auch BAYER & Co., D. R. P. 53799, 196988; *Frdl.* 2, 398; *C.* **1908** I, 1506; CA. & Co., D. R. P. 55024, 55648, 58352, 64398, 67104, 68462, 80003, 81836, 82072, 82694, 86110, 86828, 94115; *Frdl.* 2, 313, 397; 3, 671, 672, 673, 674; 4, 864, 874, 875, 876, 878, 880; LANGE, D. R. P. 97098; *C.* **1898** II, 521.

7-Methylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Methylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GEIGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) mit Methylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Methylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210—220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 347; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

7-Dimethylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Methylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GEIGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Dimethylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Dimethylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210—220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 206, 348, 393; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

7-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_4NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Äthylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GEIGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* **4**, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Äthylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Äthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210—220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 334; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

7-Diäthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{17}O_4NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Äthylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GEIGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* **4**, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Diäthylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Diäthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210—220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 91506, 103149; *Frdl.* **4**, 976; **5**, 576.

7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 140—160° (LEVINSTEIN, Chem. Works, D. R. P. 99339; *C.* **1899** I, 160). Durch Erhitzen von N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) mit Ätzalkalien auf ca. 200° (CASSELLA & Co., D. R. P. 80417; *Frdl.* **4**, 571). Durch Erhitzen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf 160° (CA. & Co., D. R. P. 79014; *Frdl.* **4**, 570). Beim Kochen des Natriumsalzes der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin, Natriumdisulfit und Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451). Beim Kochen von 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit Anilin, Natriumdisulfit und Wasser (BU., ST., *C.* **1904** I, 1013). — Nadeln oder Blättchen. Löslich in 35 Tln. heißem Wasser, in 300 Tln. kaltem Wasser (BU., ST., *C.* **1904** I, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451). 1 l Wasser von 50° löst 3,8 g Säure; leichter löslich in verd. Alkohol (CA. & Co., D. R. P. 79014). Die Lösungen der Salze werden von Eisenchlorid braun, von Kupfersulfat schwarzblau und von Chlorkalk rotbraun gefärbt (CA. & Co., D. R. P. 79014). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 207, 349, 445; vgl. auch CA. & Co., D. R. P. 84859; *Frdl.* **4**, 868. — Mononatriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CA. & Co., D. R. P. 80417). — Kaliumsalz. Kugelige Aggregate von Nädelchen (CA. & Co., D. R. P. 79014). — Bariumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (CA. & Co., D. R. P. 79014).

7-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit p-Toluidin und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 288). — Nadeln.

7-[4-Oxy-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_5NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427), Natriumdisulfit und Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* **1901** II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 78; *C.* **1904** I, 1013). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 24 Tln. heißem Wasser (BU., ST., *J. pr.* [2] **71**, 451). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich (BU., ST.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{13}O_5NS$. Rotbraune Krystalle. Löslich in 24 Tln. heißem Wasser, in 220 Tln. kaltem Wasser (BU., ST.).

7-p-Phenetidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{17}O_5NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) oder 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436), Natriumdisulfit und Wasser (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; *J. pr.* [2] **71**, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 5 Tln. heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Phosgen in die Lösung des Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 123693; *C.* **1901** II, 749). — Pulver. Leicht löslich in Wasser und verd. Säuren. Die alkal. Lösung fluoresciert nicht (B. & Co., D. R. P. 123693). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; *C.* **1902** II, 1230.

OH
$HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH)$—NH·CO·NH—$C_{10}H_5 \cdot SO_3H$
HO

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

N.N'-Carbonyl-bis-[7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Phosgen in die sodaalkalische Lösung der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 116200; *C.* **1901** I, 70). — Pulver. Ähnelt in seinen Eigenschaften dem N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 826).

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; *C.* **1902** I, 790). — Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 132537; *C.* **1902** II, 171.

N-p-Tolyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N''-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{28}H_{23}O_8N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit p-Toluidin und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; *C.* **1902** I, 790). — Pulver. Löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäßr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver.

N-Phenyl-N'.N''-bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{27}H_{21}O_8N_3S_2 = C_6H_5\cdot N:C[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man behandelt 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäßr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit Anilin und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver.

N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{16}O_8N_2S_3 = CS[NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Durch Einleiten von Thiophosgen in eine sodaalkalische Lösung eines Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 123693; *C.* **1901** II, 749). Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf die schwach sodaalkalische alkoholische Lösung eines Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Gegenwart von etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 123886; *C.* **1901** II, 839). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verd. Säuren; die alkalischen Lösungen fluorescieren nicht (B. & Co., D. R. P. 123693). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; *C.* **1902** II, 1230.

7-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[8-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin $C_{12}H_{11}O_6NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man kocht die Lösung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Sodalösung mit chloressigsaurem Natrium und Natriumacetat (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). — Pulver. Löslich in Wasser mit brauner Farbe, unlöslich in Alkohol.

Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, 8.8'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6.6') $C_{20}H_{15}O_8NS_2 = HN[C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser unter Druck auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 121094; *C.* **1901** I, 1394). — Weißer krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich; durch Kochsalz aussalzbar. Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach violett.

7-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) auf das Natriumsalz der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung in Gegenwart

von Natriumacetat und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 201213; *C.* **1904** I, 1381; **1908** **II**, 998.

7-{[3-Amino-benzol-sulfonyl-(1)]-amino}-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitrobenzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) auf die neutrale, mit Natriumacetat versetzte Lösung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisenpulver und Essigsäure bei 80—100° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017, 170045; *C.* **1904** I, 1382; **1906** I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), Aminonaphtholsulfonsäure H $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) mit 50%iger Kalilauge auf 180° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 80853; *Frdl.* **4**, 555). Durch Erhitzen von 4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 767) mit verd. Schwefelsäure auf 120° (CASSELLA & Co., D. R. P. 68462, 70780; *Frdl.* **3**, 457, 674; vgl. D. R. P. 81282; *Frdl.* **4**, 559). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die alkal. Lösung fluoresciert blauviolett; Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung grün, später entsteht ein mißfarbiger Niederschlag; Chlorkalklösung erzeugt rotbraune Färbung; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung (B. & Co., D. R. P. 80853). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 68462; *Frdl.* **3**, 674; B. & Co., D. R. P. 82074, 85389, 198102; *Frdl.* **4**, 932, 935; *C.* **1908** I, 1864; vgl. D. R. P. 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** II, 214, 362, 1224. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser durch Kochsalz). Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 80853). — Bariumsalz. Nädelchen (B. & Co., D. R. P. 80853).

2.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $[C_{10}H_6O_4N_2S]_x$ (Syst. No. 2202), welche durch Einw. von Soda auf diazotierte 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) entsteht, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 610) oder mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in wäßriger neutraler Lösung (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3269). Durch Kuppelung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit einer Diazoverbindung in alkal. Lösung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs (H. F.). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser (H. F.); sehr schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien; die alkal. Lösung oxydiert sich leicht an der Luft (KAU., KAR.). Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, mit Chlorkalk eine bordeauxrote Färbung (H. F.).

5.6-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert den aus p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kuppeln in salzsaurer Lösung gebildeten Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 172319; *C.* **1906** II, 644). — Läßt sich mit 1 bezw. 2 Mol. aromatischer Aldehyde zu Naphthimidazolderivaten $HO_3S\cdot C_{10}H_4(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot R$ bezw. $HO_3S\cdot C_{10}H_4(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot R)}>C\cdot R$ kondensieren (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; *C.* **1908** I, 999; CASSELLA & Co., D. R. P. 172981, 175023; *C.* **1906** II, 985, 1538). Läßt man auf 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung Essigsäureanhydrid einwirken und kocht dann mit Salzsäure, so erhält man Oxy-methyl-naphthimidazol-sulfonsäure $HO_3S\cdot C_{10}H_4(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3707) (B. & Co., D. R. P. 172319; *C.* **1906** II, 644). Wendet man statt Essigsäureanhydrid Benzoylchlorid an, so erhält man Oxy-phenyl-naphthimidazol-sulfonsäure $HO_3S\cdot C_{10}H_4(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3707) (B. & Co., D. R. P. 172319). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 175666, 187874; *C.* **1906** II, 1748; **1907** II, 1570.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

5.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 5.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) [Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(5.7)] (S. 785) in 60%ige Natronlauge bei 160° und allmähliches Steigern der Temperatur auf 210° (KALLE & Co., D. R. P. 92239; *Frdl.* **4**, 608). — Fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Alkalisalze sind leichter löslich.

OH, H_2N, SO_3H, H_2N

6.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 6.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) [Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7)] (S. 785) mit Ätzkali unter Zusatz von etwas Wasser auf 190—200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86448; *Frdl.* **4**, 606). — Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol; die Alkalisalze sind in Wasser mit schwach blauvioletter Fluorescenz leicht löslich; mit Eisenchlorid entsteht ein brauner Niederschlag; mit salpetriger Säure bildet sich eine Aziminoverbindung (A.-G. f. A., D. R. P. 86448). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 86200; *Frdl.* **4**, 950.

OH, H_2N, H_2N, SO_3H

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BÖNIGER, *B.* **27**, 29. — *B.* Beim Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) (Bd. VII, S. 712) mit Natriumdisulfit-Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 242). Beim Lösen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) [2-Nitroso-naphthol-(1)] (Bd. VII, S. 715) in einer siedenden wäßrigen ca. 35%igen Lösung von Natriumdisulfit (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **44**, 531). Aus 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4), Bd. XI, S. 331] mit Zinnchlorür und Salzsäure oder beim Erwärmen mit Natriumdisulfit (WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3162) oder beim Behandeln mit Schwefelnatrium (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *Frdl.* **9**, 181). Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÖNIG, *B.* **23**, 808; WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3159). — Nadeln und Blättchen mit 1 H_2O (KÖ., *B.* **23**, 808; WI., KAU., *B.* **24**, 3159, 3162). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (SCH.). Die Lösung in verd. Natriumdisulfitlösung fluoresciert hellblau (SCH.). Die Lösungen in Alkalien, insbesondere in Ammoniak färben sich rasch tiefgrün; die Färbung schlägt beim Ansäuern in Rot um (KÖ.). — Beim Kochen in Sodalösung unter Luftzutritt erhält man einen violettschwarzen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1402; D. R. P. 63043; *Frdl.* **3**, 999). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) (WI., KAU., *B.* **24**, 3163). Bei der Diazotierung in Gegenwart von Kupfersulfat wird 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) gebildet (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 476). Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° wird allmählich Schwefelsäure abgespalten (SCH.). Kondensation der 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): DAHL & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* **4**, 502, 503. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 190693; *C.* **1907** II, 2008.

OH, NH_2, SO_3H

2-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und Kalilauge bei ca. 40—60° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *C.* **1908** I, 428). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; *C.* **1908** I, 1506.

5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) mit Natriumdisulfitlösung im Wasserbade und behandelt das Produkt mit Natronlauge (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 226). — Krystalle, wahrscheinlich mit $3^1/_2$ H_2O. Löslich in heißem Wasser. — Gibt mit 20%iger Salzsäure im Wasserbad 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670).

OH, H_2N, SO_3H

6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) mit 28%igem Ammoniak unter Druck auf 140—180° (DAHL & Co., D. R. P. 70285; *Frdl.* **3**, 480). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die

OH, H_2N, SO_3H

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Lösungen der Salze fluorescieren schwach blauviolett; die Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung, dann einen dunklen Niederschlag (D. & Co., D. R. P. 70285). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 67258; *Frdl.* **3**, 737.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt das Sulfat des 8-Amino-naphthols-(1) (Bd. XIII, S. 671) in konz. Schwefelsäure bei 5—10° ein und rührt 6—8 Stdn. bei 15—20°; man reinigt die rohe Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser, wodurch die als Nebenprodukt entstandene 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in ein schwer lösliches Calciumsalz übergeführt wird, während das Calciumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in Lösung bleibt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 54662, 62289, 77937; *Frdl.* **2**, 400; **3**, 458; **4**, 551). Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) durch Erhitzen mit 50%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 190—195° (B. A. S. F., D. R. P. 112778; *C.* **1900** II, 511). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 73607; *Frdl.* **3**, 455) oder durch Erhitzen mit Wasser und Natriumdisulfit auf ca. 90° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *C.* **1900** II, 359; B. A. S. F., D. R. P. 120690; *C.* **1901** I, 1395; BUCHERER, *J. pr* [2] **69**, 73; **70**, 349). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.8) (S. 786) mit 75%iger Kalilauge auf 150—160° (BAY. & Co., D. R. P. 75055; *Frdl.* **3**, 452). — Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (CA. & Co., D. R. P. 73607). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1248. Die alkal. Lösung fluoresciert blau; Eisenchloridlösung gibt eine grüne Färbung, dann einen mißfarbenen Niederschlag; Chlorkalklösung erzeugt eine rotbraune Färbung (BAY. & Co., D. R. P. 75055). Beim Erhitzen mit verd. Alkalien entsteht 1.8-Dioxynaphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (BAY. & Co., D. R. P. 75055). Beim Kochen mit Wasser und Natriumdisulfit entsteht ein Produkt, das beim Behandeln mit Alkali zum größten Teil die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) zurückbildet, daneben in geringer Menge 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) liefert (BU., *J. pr.* [2] **69**, 62, 86; **70**, 352). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 140° entsteht 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) (CA. & Co., D. R. P. 73381; *Frdl.* **3**, 446). Salpetrige Säure liefert eine in gelben irisierenden Blättchen krystallisierende Diazoverbindung (BAY. & Co., D. R. P. 75055). 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) gibt in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid ein N-Benzolsulfonyl-Derivat, das mit diazotierter Pikraminsäure in schwach alkalischer Lösung einen schwarzen nachchromierbaren Monoazofarbstoff liefert (B. A. S. F., D. R. P. 156157; *C.* **1904** II, 1674). Verbindet sich mit 1 Mol. einer Diazoverbindung in saurer Lösung zu Monoazofarbstoffen, indem die Diazogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt; kuppelt man erst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so erhält man Disazofarbstoffe der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), indem die zweite Diazogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt (B. A. S. F., D. R. P. 81241, 116899, 117187; *Frdl.* **4**, 772; **6**, 858, 988). Die Monoazofarbstoffe, die aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Diazoverbindungen entstehen, gehen durch Erhitzen mit Natronlauge in solche der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) über (B. A. S. F., D. R. P. 80234; *Frdl.* **4**, 762). — Verwendung der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 218; vgl. ferner B. A. S. F., D. R. P. 71199, 81241, 105667, 114906, 116414, 116899, 117187, 119958, 120690; *Frdl.* **3**, 608; **4**, 772; *C.* **1900** I, 381; II, 1094; **1901** I, 73, 211, 287, 1075, 1395; BAY. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224.

H₂N OH — SO₃H (Formel)

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 273).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2159) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 51). — Farblose Blätter oder Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (GA., SCH.). Spaltet bei Behandlung in Natriumsulfit-Lösung mit Natriumamalgam unter Durchleitung von SO_2 die Sulfogruppe ab und geht in 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) über (GA., SCH.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 476).

OH — NH₂ — HO₃S (Formel)

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) mit Kali bei ca. 215° (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* **4**, 586; Patentanmeldung F. 8070 [1895]; *Frdl.* **4**, 593). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren schwach grün; Eisenchlorid und Chlorkalk färben braun; die Diazoverbindung ist gelb, schwer löslich (B. & Co., Patentanmeldung F. 8070). Durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° entsteht 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 304) (B. & Co., D. R. P. 85241). Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Autoklaven auf 235° erhält man 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978) (B. & Co., D. R. P. 87429; *Frdl.* **4**, 584).

[Formel: OH; ·NH₂; HO₃S]

N.N'-Bis-[4-oxy-8-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin $C_{21}H_{17}O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* **1901** I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäßr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* **1901** II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[4-oxy-8-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* **1902** I, 789). — Pulver. Schwer löslich in Alkohol, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 129417).

[Formel: OH, HO; ·NH·C·NH·; HO₃S, NH, SO₃H]

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5), Aminonaphtholsulfonsäure S $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) mit 4—5 Tln. Ätzkali und 1 Tl. Wasser auf eine 200° nicht übersteigende Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 75317; *Frdl.* **3**, 450; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 63074; *Frdl.* **3**, 687). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) durch Einw. von Aceton und anhaltendes Kochen des Kondensationsproduktes $HO_3S\cdot C_{10}H_5{<}^{NH}_{NH}{>}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3707) mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung oder aus dem Natriumsalz der Säure durch gleichzeitige Einw. von Aceton und Natriumdisulfit und Behandlung des Produktes mit Alkali (B. A. S. F., D. R. P. 120016; *C.* **1901** I, 1074; BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 349). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Wasser; die alkalische Lösung fluoresciert bläulichgrün (B. A. S. F., D. R. P. 63074). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1249. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure vorübergehend smaragdgrün, Chlorkalk erzeugt eine schmutzig braune Färbung, die bei Überschuß an Chlorkalk verschwindet; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbrote, leicht lösliche Diazoverbindung (BAY. & Co., D. R. P. 75317). Ammoniakalische Silberlösung wird leicht reduziert (BAY. & Co., D. R. P. 75317). 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt bei der Sulfurierung 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) (S. 839) (B. A. S. F., D. R. P. 125696; *C.* **1901** II, 1187). Liefert beim Erhitzen mit Ätznatron auf 220° bis 250° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (BAY. & Co., D. R. P. 80315; *Frdl.* **4**, 549). Diese entsteht auch durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumdisulfit und Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit siedender Natronlauge (BAY. & Co., D. R. P. 109102; *C.* **1900** II, 359). Bildung eines blauen Farbstoffs bei der Überführung in Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali: BAY. & Co., D. R. P. 113195; *C.* **1900** II, 552. Überführung in N-Nitroaryl-Derivate: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954; in ein Benzoylderivat: B. A. S. F., D. R. P. 63074; *Frdl.* **3**, 687. 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt mit Diazoverbindungen in saurer Lösung, indem die Diazogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe tritt, Monoazofarbstoffe, die bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 7.8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 836) liefern (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; *C.* **1908** I, 999). Gibt, erst in saurer, dann in alkalischer Lösung gekuppelt, Disazofarbstoffe, indem die zweite Diazogruppe in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt (B. A. S. F., D. R. P. 91855, 114976, 117187; *Frdl.* **4**, 774; **6**, 854, 988; *C.* **1900** II, 1142; **1901** I, 287). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab* No. 220, 324, 325, 336, 384, 387, 388, 390, 420, 422, 423, 425, 465, 478; vgl. ferner Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 90962, 94080, 94081, 94082, 95341, 98969, 103926, 110619, 117147, 140710; *Frdl.* **4**, 945, 946, 947; *C.* **1898** I, 589; II, 1112; **1899** II, 922; **1900** II, 303; **1901** I, 239; **1903** I, 1058; B. A. S. F., D. R. P. 91855, 105667, 114906, 114976, 116349, 116414, 117187; *Frdl.* **4**, 774; *C.* **1900** I, 381; II, 1094, 1142; **1901** I, 73, 287; CASSELLA & Co., D. R. P. 94288; *Frdl.* **4**, 716; BAY. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224; JÄGER, D. R. P. 203535, 209269; *C.* **1908** II, 1792; **1909** I, 1624.

[Formel: H₂N OH; HO₃S]

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Verwendung des Benzoylderivates zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 63074; *Frdl.* **3**, 686.

8-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Wasser unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; *C.* **1907** I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Auch in kaltem Wasser ziemlich löslich (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 181929).

8-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Wasser unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 2.8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den in alkalischer Lösung hergestellten (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 609) Monoazofarbstoffen der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch reduktive Spaltung (SCHULTZ, D. R. P. 101953; *C.* **1899** I, 1143). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCHULTZ.

7.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 7.8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. Formel I. *B.* Bei der Reduktion des Monoazofarbstoffs, der aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung entsteht, mit Zinnchlorür + Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; *C.* **1908** I, 999). — Läßt sich durch Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung und Reduktion des Kondensationsproduktes mit Eisen und Salzsäure in die Oxy-[aminophenyl]-naphthimidazol-sulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3781) überführen.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274).

3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) mit Alkalien (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7978 [1894]; *Frdl.* **4**, 593; D. R. P. 84991; *Frdl.* **4**, 927). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 180° (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *C.* **1898** I, 227). — Blättchen (aus Kochsalz-Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren grüngelb (K. & Co.). Beim Erhitzen mit verd. Alkalien, verd. Säuren oder Wasser ensteht 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 304) (B. & Co., D. R. P. 84991). Bei der Einw. von Ammoniak entsteht Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(6) (S. 768) (K. & Co.).

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 187) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* **4**, 59). — Nadeln (aus Salzsäure). Löslich in kaltem Alkohol.

4-Amino-thionaphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_3NS_2 = H_2N\cdot C_{10}H_5(SH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 93). — Amorphe Fällung; nicht ganz rein erhalten. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(2) (S. 767) mit Natriumdisulfit-Lösung und Behandlung des Produktes mit Natronlauge (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 214). — Krystalle mit $2H_2O$.

OH; HO_3S; H_2N

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Alkalien unterhalb 210° (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 4723 [1890]; *Frdl.* **3**, 454). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach blau; gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwarzviolette, mit Chlorkalk eine rote Färbung, die bei Überschuß an Chlorkalk verschwindet; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 68564; *Frdl.* **3**, 487). Bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 844) (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; *C.* **1900** I, 1214).

H_2N OH; HO_3S

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 274).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) in 16%iger Salzsäure mit Zinnchlorür in der Hitze (FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 444). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft dunkelgrün. — Beim Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol (S. 131) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht ein blauer Oxazinfarbstoff.

OH; HO_3S; NH_2

4-Nitro-2-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) durch Reduktion mit Schwefelalkali (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189513; *C.* **1907** II, 2006). — Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

OH; HO_3S; NH_2; NO_2

3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) mit Ammoniak und Salmiak unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *C.* **1898** I, 227). — Löslich in Wasser; durch Kochsalz aussalzbar. Geht bei Einw. von Ammoniak in Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(7) (S. 769) über.

OH; HO_3S; NH_2

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 186) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* **4**, 59). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in kaltem Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

OH; HO_3S; NH_2

2-Nitro-4-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189513; *C.* **1907** II, 2006; FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 441. — *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LAUTERBACH, *B.* **14**, 2029) in der Kälte (F.). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem; löslich in Alkalien mit intensiv blutroter Farbe (L.).

OH; HO_3S; NO_2; NH_2

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8) (S. 790) durch Verschmelzen mit Ätzalkalien bei 170—220° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* **4**, 557). Durch Kochen von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 845) mit 50%iger Schwefelsäure (C. & Co.). — Sternförmig gruppierte Prismen. — Gibt eine dunkelbraune, schwer lösliche Diazoverbindung.

H_2N OH; HO_3S

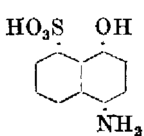
Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

2.4-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 2.4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, 275) mit einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GAESS, *B.* **32**, 232) oder mit Zinn und Salzsäure (LAUTERBACH, *B.* **14**, 2029; vgl. G.). — Liefert, in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (L.) oder mit Natriumnitrit oder in ammoniakalischer Lösung mit Luft (G.) behandelt, 3-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 862). — $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ + HCl. Nadeln oder Täfelchen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; verliert beim Erhitzen Salzsäure; färbt sich an der Luft rasch schwach rötlich; beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Lösung schmutzig grüngelb, dann rot (G.). — $Sn(C_{10}H_9O_4N_2S)_2 + 2HCl + 4SnCl_2$. Blättchen. Oxydiert sich in feuchtem Zustande leicht an der Luft (L.).

O.N.N'-Triacetylderivat $C_{16}H_{16}O_7N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_{10}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurer 2.4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GAESS, *B.* **32**, 233). — $Ba(C_{16}H_{15}O_7N_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Sternförmig gruppierte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Hygroskopisch. Bei der Einw. von Eisenchlorid auf die essigsaure Lösung des Salzes entsteht das Bariumsalz der 3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 863).

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 275).

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* **4**, 58). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.



5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 8-Amino-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumdisulfitlösung am Rückflußkühler und Behandeln des Produktes mit Natronlauge (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] **80**, 207, 229). Aus 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) mit heißer ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung (B., U., *J. pr.* [2] **80**, 210, 232). — Nadeln. Wird an der Luft graublau. — Kann durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung in 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), mit ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösung in Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) (S. 755) übergeführt werden.

Aminoderivate von Disulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 276).

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt schwefelsaures 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) bei 5—10° in konz. Schwefelsäure ein und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 62289; *Frdl.* **3**, 458). Durch weitere Sulfurierung der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 822) oder der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. A. S. F., D. R. P. 82900; *Frdl.* **4**, 552). — Blättchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Schwefelsäure; wird von Eisenchlorid blau gefärbt; läßt sich diazotieren (B. A. S. F., D. R. P. 62289). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 120048; *C.* **1901** I, 1075; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5) (Bd. XI, S. 276).

4-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5), 4-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) [Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2.5), Bd. XI, S. 334] (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1535). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Läßt sich nicht diazotieren und nicht mit Diazoverbindungen kuppeln. Bei anhaltendem Erwärmen mit Natriumamalgam entsteht 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667).

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt unter Rühren 200 kg wasserfreie 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) in 600 kg Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur ein und fügt dann 300 kg rauchende Schwefelsäure (23% SO_3) hinzu (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 125696; *C.* **1901** II, 1187). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224.

(Formel: H_2N, OH, $\cdot SO_3H$, HO_3S)

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5).

6-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Ätzalkalien auf Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) bei 160—220° (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* **4**, 578). — Die Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert violettblau, die alkal. Lösung grün; Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung grün, Chlorkalk gelb (B. & Co., D. R. P. 80878). Liefert eine leicht lösliche, aussalzbare Diazoverbindung, die durch Sodalösung violettrot gefärbt wird (B. & Co., D. R. P. 80878) und bei Einw. von Kupferchlorür in 6-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 277) übergeht (B. & Co., D. R. P. 96768; *Frdl.* **4**, 845; *C.* **1898** II, 318). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 88846, 92469, 92708, 177178, 198102; *Frdl.* **4**, 841, 844, 939; *C.* **1906** II, 1792; **1908** I, 1864; LEONHARDT & Co., D. R. P. 117950; *C.* **1901** I, 549; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 169732, 201213; *C.* **1906** I, 1810; **1908** II, 998. — Saures Natriumsalz. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 80878).

(Formel: OH, $H_2N\cdot$, $\cdot SO_3H$, HO_3S)

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5), Aminonaphtholdisulfonsäure K $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit Ätzalkalien bei 150° bis 220° (BAYER & Co., D. R. P. 80741; *Frdl.* **4**, 564). — Die Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert blauviolett, die alkal. Lösung grünlichblau; Eisenchlorid ruft eine gelbgrüne, im Überschuß eine schmutzig-grünbraune Färbung hervor; mit Chlorkalk entsteht eine braunrote Färbung, welche durch überschüssigen Chlorkalk in schwache Gelbfärbung übergeht (B. & Co., D. R. P. 80741). Bildet eine sehr leicht lösliche Diazoverbindung, die durch Sodalösung schmutzig-blauviolett wird (B. & Co., D. R. P. 80741). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin oder p-Toluidin und Wasser unter Druck erhält man 8-Anilino- bezw. 8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (B. & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). Bildet zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung mit 1 Mol. einer Diazoverbindung in alkalischer oder in saurer Lösung bewerkstelligt wird; vereinigt sich auch mit 2 Mol. Diazoverbindung zu Disazofarbstoffen (KALLE & Co., D. R. P. 99164; *C.* **1898** II, 1230). Durch Kuppelung in saurer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht ein leicht löslicher, intensiv bordeauxroter Azofarbstoff; diese Reaktion kann zum Nachweis von salpetriger Säure benutzt werden (ERDMANN, *B.* **33**, 213). Verwendung der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 43, 215, 219, 335, 338; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86814; *Frdl.* **4**, 1013; KALLE & Co., D. R. P. 99164, 108266, 109063, 116639; *C.* **1898** II, 1230; **1900** I, 1079, 1215; **1901** I, 152; B. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224; CASSELLA & Co., D. R. P. 204707; *C.* **1909** I, 480. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 80741).

(Formel: H_2N, OH, $\cdot SO_3H$, HO_3S)

8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{16}H_{13}O_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Wasser unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; *C.* **1907** I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 181929).

8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{17}H_{15}O_7NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung (B. & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

2.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den in alkal. Lösung hergestellten (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 609) Monoazoderivaten der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch reduktive Spaltung (SCHULTZ, D. R. P. 101953; *C.* **1899** I, 1143). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCH.

H_2N OH, $\cdot NH_2$, $\cdot SO_3H$, HO_3S

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man säuert eine Lösung des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277), gemischt mit Natriumnitritlösung, an und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 2-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(3.6)] mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). — Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit tritt Oxydation und Zersetzung ein; die Überführung in 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) gelingt aber, wenn man auf das saure Natriumsalz Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat einwirken läßt. — Saures Natriumsalz. Weißes Pulver. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heißem Wasser leicht löslich; wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz in Nadeln gefällt. Löst sich in Alkalien mit schwachgelber Farbe; diese Lösungen färben sich an der Luft dunkelgrün.

OH, $\cdot NH_2$, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$

5-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) (S. 800) mit Ätzkali auf 175°, bis eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, rein blauviolette Fluorescenz zeigt (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; *C.* **1907** II, 1467). — Geht beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure unter Druck auf 130—135° in die 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) über.

OH, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$, H_2N

7-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800) durch Verschmelzen mit Alkali bei 220—260° (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* **2**, 283). — Sehr leicht löslich in Wasser, ebenso die Salze; die wäßr. Lösung der sauren Salze fluoresciert violettblau, auf Zusatz von Alkali blaugrün; Eisenchlorid und Chlorkalk färben die neutrale Lösung der Salze braun; salpetrige Säure liefert eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Diazoverbindung; beim Erhitzen mit Alkali über 260° entsteht die 7-Amino-1.3- oder 1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (H. F., D. R. P. 53023). Wird durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° in 7-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.) übergeführt (CASSELLA & Co., D. R. P. 86070; *Frdl.* **4**, 570). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 44, 442, 443, 449, 453, 454, 455, 457; vgl. ferner Höchster Farbw., D. R. P. 90770, 96430; *Frdl.* **4**, 727, 728; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 96767, 169826; *C.* **1898** II, 318; **1906** I, 1810; CASSELLA & Co., D. R. P. 80003, 105201, 108215, 111744; *Frdl.* **4**, 864; *C.* **1900** I, 320, 1056; II, 610; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 109161, 114638; *C.* **1900** I, 1216; II, 997.

OH, $H_2N\cdot$, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$

7-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{13}O_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen der 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (s. o.) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 86070; *Frdl.* **4**, 570). — Die neutrale Lösung der Säure wird mit Chlorkalklösung braunrot; sie liefert mit salpetriger Säure ein in Wasser sehr leicht lösliches Nitrosamin. Bildet mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Blättchen.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), Aminonaphtholdisulfonsäure H $C_{10}H_9O_7NS_2$, Formel I. *B.* Aus 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 218) durch Erhitzen mit wäßr. Lösungen von sauren oder neutralen Sulfiten, eventuell unter Druck bei Temperaturen von 100° bis 150° (BAYER & Co., D. R. P. 113944; *C.* **1900** II, 832). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) (S. 793) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 110—120° oder durch Erhitzen mit verd. Alkalien auf 200—210° und Kochen der im letzteren Falle erhaltenen Produkte

mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 67062; *Frdl.* **3**, 466). Man trägt 1.8-Azimino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 3947), erhalten aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) mit salpetriger Säure, in verd. Schwefelsäure bei 100° langsam ein und erhitzt 3 Stdn. auf 170° (C. & Co., D. R. P. 69963; *Frdl.* **3**, 467). Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801)

I. H_2N OH; $HO_3S\cdot$[Naphthalin]$\cdot SO_3H$ II. O_2S—NH; $HO_3S\cdot$[Naphthalin]$\cdot SO_3H$

mit 2 Tln. Ätznatron und etwas Wasser im offenen Gefäß auf 180—190° oder mit 1—2 Tln. 30—40%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf ca. 210° (BAYER & Co., D. R. P. 69722; *Frdl.* **3**, 468). Beim kurzen Erhitzen des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit 2—3 Tln. Ätznatron und etwas Wasser auf 180° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2150). Man trägt 40 g des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(3.4?.6.8) (Syst. No. 4333) in eine Lösung von 120 g KOH und 30—40 ccm Wasser bei ca. 100° ein und erhitzt langsam bis auf 130° (D., K., *B.* **27**, 2148). — Die Lösungen der sauren Salze fluorescieren blaurot, die alkal. Lösungen rotviolett (B. & Co., D. R. P. 69722; D., K.). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* **91**, 1250. Reduziert ammoniakalische Silberlösung; Eisenchlorid gibt mit der Lösung der neutralen Salze eine braunrote Färbung, Chlorkalk eine braunrote Färbung, die bei Überschuß von Chlorkalk verschwindet (B. & Co., D. R. P. 69722). Beim Erhitzen der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit verdünnter (nicht mehr als 10%iger) Alkalilauge auf etwa 260—280° oder beim Erhitzen der Salze mit Wasser bis auf 280° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) (B. & Co., D. R. P. 68721, 69722; *Frdl.* **3**, 464, 468). Beim Verschmelzen mit starkem Alkali oberhalb 200° entsteht eine 8-Amino-(1.3 oder 1.6)-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (B. & Co., D. R. P. 75097; *Frdl.* **3**, 474). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Alkalisulfiden bilden sich blaue Baumwollfarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 113195; *C.* **1900** II, 552). Salpetrige Säure erzeugt eine in gelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 67062). Die Diazoverbindung läßt sich durch Einw. von Natriumsulfitlösung, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Essigsäure und Zinkstaub und Kochen mit Salzsäure in 8-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2082) überführen (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 94632; *Frdl.* **4**, 619). Trägt man die Diazoverbindung in Sodalösung ein und reduziert den gebildeten Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 843) (H. F., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 610). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Äthylbromid oder Benzylchlorid in Gegenwart von Kreide wird das entsprechende N-Äthyl- bezw. N-Benzyl-Derivat gebildet (C. & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* **3**, 467). Gibt bei der Acetylierung 8-Acetamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (G. f. ch. I., D. R. P. 113892; *Frdl.* **6**, 1024; *C.* **1900** II, 704). Liefert beim Kochen des Natriumsalzes mit chloressigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung 8-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 842) (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). Liefert beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und Wasser auf 120° unter Druck 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 842) (B. & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) bildet 2 Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem man die Kupplung in saurer oder in alkalischer Lösung vornimmt (BAYER & Co., D. R. P. 62368; *Frdl.* **3**, 606). Kuppelt man erst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so erhält man Disazofarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 65651; *Frdl.* **3**, 675). Bei der Kupplung in saurer Lösung tritt die Diazogruppe in die o-Stellung zur Aminogruppe, bei der Kupplung in alkalischer Lösung in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 153557; *C.* **1904** II, 759). Die in saurer Lösung gewonnenen Azofarbstoffe gehen durch Behandlung mit salpetriger Säure in der Kälte sowie durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder Alkalien leicht in Farbstoffe der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) über (C. & Co., D. R. P. 70345; *Frdl.* **3**, 602). Über die Einw. von diazotiertem o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) auf 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) vgl. PAUL, *Z. Ang.* **17**, 363. 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Echtsäurefuchsin (*Schultz, Tab.* No. 41), Lanacylviolett (*Schultz, Tab.* No. 186), Sulfonsäureblau (*Schultz, Tab.* No. 188, 189), Naphtholblauschwarz (*Schultz, Tab.* No. 217), Diaminschwarz BH (*Schultz, Tab.* No. 333), Diaminblau BB (*Schultz, Tab.* No. 337), Diaminreinblau (*Schultz, Tab.* No. 426), Chloramingrün (*Schultz, Tab.* No. 470), Diamingrün B (*Schultz, Tab.* No. 474). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner *Schultz, Tab.* No. 187, 261, 264, 334, 336, 353, 381, 382, 383, 386, 390, 391, 425, 430, 438, 439, 441, 443, 446, 448, 462, 463, 464, 466, 467, 468, 469, 471, 472, 473, 475; BAYER & Co., D. R. P. 62368, 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *Frdl.* **3**, 606; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224; CASSELLA & Co., D. R. P. 65651, 66351, 68462, 70393, 74593, 75762, 86716, 94288, 95190, 112820; *Frdl.* **3**, 603, 674, 675, 677, 684; **4**, 716, 870, 873; *C.* **1900** II,

512; OEHLER, D. R. P. 70201; *Frdl.* **3**, 692; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 83244, 120081, 170045; *Frdl.* **4**, 972; *C.* **1901** I, 1128; **1906** I, 1718; GEIGY & Co., D. R. P. 103149; *C.* **1899** II, 504; LEONHARDT & Co., D. R. P. 108546; *C.* **1900** I, 1183; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 109161, 158134; *C.* **1900** I, 1216; **1905** I, 705; SCHÖLLKOPF, D. R. P. 153557; *C.* **1904** II, 750. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954.

$NaC_{10}H_8O_7NS_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (DRESSEL, KOTHE). — $Ba(C_{10}H_8O_7NS_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich; wird bei 150° wasserfrei (D., K.).

8 - Äthylamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{12}H_{13}O_7NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Äthylbromid und wenig 50%igem Alkohol bei Gegenwart von Kreide im geschlossenen Gefäß auf 60° (CASSELLA & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* **3**, 467). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol; salpetrige Säure erzeugt eine leicht lösliche Nitrosoverbindung; die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 73128). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 86716; *Frdl.* **4**, 870; Höchster Farbw., D. R. P. 116730; *C.* **1901** I, 152; BAYER & Co., D. R. P. 199080; *C.* **1908** II, 213.

8 - Anilino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{16}H_{13}O_7NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) oder ihres Natriumsalzes mit Anilin und Wasser unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; *C.* **1907** I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, auch in kaltem, sehr wenig in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 181929).

8-[4-Chlor-anilino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{12}O_7NClS_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

8 - p - Toluidino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{17}H_{15}O_7NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (B. & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln.

8 - Benzylamino - naphthol - (1) - disulfonsäure-(3.6) $C_{17}H_{15}O_7NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in wäßr. Lösung mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kreide am Rückflußkühler (CASSELLA & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* **3**, 468). — Schwer löslich in Wasser und Alkohol, verhält sich ähnlich der entsprechenden N-Äthyl-Verbindung (C. & Co., D. R. P. 73128). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 86716; *Frdl.* **4**, 870.

8-β-Naphthylamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{20}H_{15}O_7NS_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

8-p-Anisidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{17}H_{15}O_8NS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (B. & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich, aber leicht aussalzbar.

8 - Acetamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{12}H_{11}O_8NS_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Acetylierung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 113892; *C.* **1900** II, 704). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 42, 66; vgl. ferner G. f. ch. I., D. R. P. 113892; BAYER & Co., D. R. P. 180089; *Frdl.* **8**, 721.

8-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), N-[8-Oxy-3.6-disulfo-naphthyl-(1)]-glycin $C_{12}H_{11}O_9NS_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit chloressigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). — Gelbbraunes Pulver. In Alkohol unlöslich; die Lösung in Wasser fluoresciert schwach blau (OE.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OE.; BAYER & Co., D. R. P. 199080; *C.* **1908** II, 213.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

2.8 - Diamino - 1 - oxy - naphthalin - disulfonsäure - (3.6), 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), trägt die Diazoniumverbindung in kalte Sodalösung ein und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 610). Aus den Azofarbstoffen, die man aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kupplung in alkal. Lösung erhält, durch Reduktion (H. F.; SCHULTZ, D. R. P. 101953; *C.* **1899** I, 1143). — Ziemlich löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird von Eisenchlorid bordeauxrot, von Chlorkalk gelbrot gefärbt (H. F.). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCH.

7.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$, Formel I. *B.* Aus den Azofarbstoffen, die man aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kupplung in saurer Lösung erhält, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; *Frdl.* **9**, 183; *C.* **1908** I, 999). — Liefert beim Erwärmen mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung ein Naphthimidazolderivat, das bei der Reduktion in das Naphthimidazolderivat der Formel II (Syst. No. 3781) übergeht.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278).

5-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) mit Alkali bei 160—170° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* **3**, 484). — Krystalle (aus wenig Wasser). Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 75432). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 83011; *Frdl.* **4**, 866; KALLE & Co., D. R. P. 206462; *C.* **1909** I, 1057. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954.

6-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes mit $2^1/_2$ Tln. Natronlauge von 35° Bé auf 190° (OEHLER, D. R. P. 158147; *C.* **1905** I, 706). — Die wäßr. Lösung des sauren Natriumsalzes wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelbbraun, mit Natriumhypochlorit rötlichbraun. Die Säure gibt eine leicht lösliche, rötlichorangefarbene, aussalzbare Diazoverbindung, die durch Sodalösung rötlichviolett wird. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OE. — Saures Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) diazotiertes Anilin einwirken und unterwirft den entstandenen Azofarbstoff der reduzierenden Spaltung (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3093). — Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat erhält man 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474).

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.5).

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.5)(?), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.5)(?), Aminonaphtholdisulfonsäure L $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BUCHERER, BARSCH, *J. pr.* [2] **111** [1925], 324, 336. — *B.* Durch Kochen von Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(4.5)(?) (S. 790) mit 20%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (CASSELLA & Co., D. R. P. 73048; *Frdl.* **3**, 473). —

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser (C. & Co.). — Liefert eine gelbe, sehr leicht lösliche Diazoverbindung, die durch Alkali rotviolett wird (C. & Co.). Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen (C. & Co.).

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278) mit diazotiertem Anilin und reduziert den erhaltenen Azofarbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **26**, 1282). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 333) (BÖNIGER, *B.* **27**, 3052).

OH, $\cdot NH_2$, $HO_3S\cdot$, SO_3H

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6), Aminonaphtholdisulfonsäure B $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 837) mit konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; *C.* **1900** I, 1214). — Die Säure bezw. ihr saures Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich; die alkal. Lösung fluoresciert violett (C. & Co., D. R. P. 108848). Liefert eine hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 108848). Gibt beim Erhitzen mit Wasser in neutraler Lösung auf 200° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306); wird durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 200° oder durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 140° in die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) zurückverwandelt (C. & Co., D. R. P. 108848). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 216, 389; vgl. ferner C. & Co., D. R. P. 108848; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* **1908** I, 1864; II, 214, 362, 1224. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954.

H_2N, OH, $HO_3S\cdot$, SO_3H

8-Äthylamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{12}H_{13}O_7NS_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) in wäßr. Sodalösung mit Alkohol und Äthylbromid im geschlossenen Gefäß 12 Stdn. lang auf 90° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 107516; *C.* **1900** I, 1054). — Krystallisiert aus konz. Lösung. Leichter löslich als die nicht alkylierte Säure. Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130° wird die 4-Sulfogruppe abgespalten. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co.

8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{17}H_{15}O_7NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit p-Toluidin und Wasser unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* **1907** I, 1653). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich.

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) in die (nicht näher beschriebene) Nitrosoverbindung über und reduziert diese (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **26**, 1282). Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) mit diazotiertem Anilin und reduziert den entstandenen Azofarbstoff (R., DE LA H.). — Nadeln. Liefert bei der Oxydation Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 333) (BÖNIGER, *B.* **27**, 3054). Läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege diazotieren (R., DE LA H.); gibt bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart eines Kupfersalzes glatt die 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474).

OH, $HO_3S\cdot$, $\cdot NH_2$, SO_3H

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 279).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit diazotiertem Anilin und reduziert den entstandenen Azofarbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **26**, 1283). — Krystalle (aus konz. Lösung in Gegenwart von Salzsäure). — Läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege diazotieren (R., DE LA H.); Diazotierung durch Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat: GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474.

HO_3S, OH, $\cdot NH_2$, SO_3H

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7).

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit 2 bis 3 Tln. Ätznatron und 0,2—0,3 Tln. Wasser auf 180—190° (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2141; BAYER & Co., D. R. P. 80668; *Frdl.* **4**, 562; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* **4**, 558; B. & Co., D. R. P. 77703; *Frdl.* **4**, 748). — Die alkal. Lösung fluoresciert grün; Eisenchlorid gibt mit der Lösung des sauren Natriumsalzes eine grüne Färbung (D., K.). Chlorkalk gibt eine braungrüne Färbung, die mit überschüssigem Chlorkalk rotbraun wird (B. & Co., D. R. P. 80668). Beim Erhitzen mit starker Natronlauge unter Druck auf Temperaturen oberhalb 250° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 307) (B. & Co., D. R. P. 77703, 80668). Durch Kochen mit der 20-fachen Menge 50%iger Schwefelsäure entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (C. & Co., D. R. P. 75710). Liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali ein Produkt, aus dem ein blauer Baumwollfarbstoff isoliert werden kann (B. & Co., D. R. P. 113195; *C.* **1900** II, 552). 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Diaminreinblau (*Schultz, Tab.* No. 424); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner: *Schultz, Tab.* No. 419, 422; B. & Co., D. R. P. 77703, 89910; *Frdl.* **4**, 748, 937; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 82966, 93853; *Frdl.* **4**, 951, 952. — Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* **1899** I, 954. — $NaC_{10}H_8O_7NS_2 + H_2O$. Nädelchen. Löst sich sehr leicht in Wasser (D., K.).

I. (Strukturformel: H_2N, OH, HO_3S, HO_3S) II. (Strukturformel: HN—SO_2, HO_3S, HO_3S)

Aminoderivate von Trisulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7), 8-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) $C_{10}H_9O_{10}NS_3$, Formel I. *B.* Durch Erhitzen der Alkalisalze des Sultams der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit Alkali und etwas Wasser auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 84597; *Frdl.* **4**, 563). — Die Lösung der sauren Salze fluoresciert violettblau, die alkal. Lösung grünblau. Eisenchlorid färbt die Lösung der sauren Salze grün, Chlorkalk gelb. — Saures Kaliumsalz. Zu Kugeln vereinigte Nädelchen.

I. (Strukturformel: H_2N, OH, HO_3S, SO_3H, HO_3S) II. (Strukturformel: HN—SO_2, HO_3S, SO_3H, HO_3S)

2-Amino-1-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), 2-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_9O_{10}NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) erhaltenen Azofarbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). — Gibt bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat die 2-Diazo-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8). — Saures Natriumsalz. Schwach rosa gefärbtes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die orangegelbe alkalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelgrün.

(Strukturformel: HO_3S, OH, NH_2, HO_3S, SO_3H)

2. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 627). Vgl. auch No. 3, S. 853.

Aminoderivate von Monosulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins.

Aminoderivat der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281).

4-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von 4-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 682) in 3—4 Tln. Schwefelsäure-monohydrat (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1609). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen der Alkalisalze zeigen schwach grüne Fluorescenz. — Gibt mit Wasser bei 120° 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978).

(Strukturformel: SO_3H, OH, NH_2)

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Aminoderivat der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3).

7-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS = H_2N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Ch. Z.* **16**, 1802; *Frdl.* **3**, 414. — *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 308) mit 30%igem Ammoniak unter Druck bis 120—150° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 63956; *Frdl.* **3**, 491). — Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (A.-G. f. A.). Chlorkalk erzeugt eine gelbe, beim Erhitzen braune, Chromsäure eine dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid färbt dunkelschwarzgrün (A.-G. f. A.). Liefert 2 Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kupplung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird (A.-G. f. A.).

Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 282).

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verreibt eine 6—7%ige Paste von 1-Nitroso-naphthol-(2) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1); Bd. VII, S. 712] mit 3—4 Tln. kalter Natriumdisulfitlösung von 40° Bé und säuert die Lösung mit der 3—4-fachen Menge Salzsäure (von 21° Bé) zweckmäßig bei 30—40° an (BÖNIGER, *B.* **27**, 23; vgl. M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **42**, 156; **44**, 522). Bei der Einw. von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ auf eine siedende alkalische Lösung von 1-Nitroso-naphthol-(2) (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 136). Aus 3-Chlor-1-nitroso-naphthol-(2) [3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1); Bd. VII, S. 721] durch Auflösen in heißer 35%iger Natriumdisulfitlösung und Versetzen mit Salzsäure (M. SCHM., *J. pr.* [2] **44**, 529). Beim Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 712) mit Natriumdisulfitlösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* **27**, 241). — Nädelchen (mit $^1/_2$ H_2O). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (M. SCHM.). Löslich in heißer Natriumdisulfitlösung mit blauer Fluorescenz (M. SCHM.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft; das Oxydationsprodukt gibt beim Erwärmen in der alkal. Lösung einen braunen Farbstoff, welcher sich in heißem Wasser mit grüner Farbe löst (DAHL & Co., D. R. P. 82097; *Frdl.* **4**, 500). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) reduziert ammoniakalische Silberlösung (M. SCHM.). Bei der Oxydation mit 20%iger Salpetersäure entsteht Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330); die gleiche Verbindung entsteht bei Verwendung anderer Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Chlor, Brom oder Bleidioxyd (Bö., *B.* **27**, 24). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) wird durch Chromsäuremischung zu Phthalsäure oxydiert (F., R.), ebenso durch elektrolytische Oxydation (PANCHAUD DE BOTTENS, *Z. El. Ch.* **8**, 675). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in Natriumacetatlösung erfolgt Abspaltung der Sulfogruppe unter Bildung von 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (F., R.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150—160° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Schwefelsäure, Ammoniak und einer dunklen stickstoffhaltigen Masse (M. SCHM.). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. bei der Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von freier Mineralsäure nicht diazotierbar; sie wird unter diesen Bedingungen zu Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) oxydiert; die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freier Mineralsäure und Gegenwart von Kupfersulfat (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474) oder von Zinksulfat (KALLE & Co., D. R. P. 175593; *C.* **1906** II, 1699) mit Natriumnitrit behandelt. 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) gibt beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid und verd. Natronlauge unterhalb 0° 1-Amino-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s. u.) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* **1907** I, 1714). Kondensation von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit β-Naphthochinon und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): D. & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* **4**, 502, 503. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Natriumsulfitlösung auf dem Wasserbade 3.4-Bis-phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) und eine lösliche Verbindung, die mit Alkali 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2160) und 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) liefert (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 10, 35; vgl. auch BU., SEYDE, D. R. P. 208960; *C.* **1909** I, 1951). — 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Eriochromrot (*Schultz, Tab.* No. 29) und Eriochromblauschwarz (*Schultz, Tab.* No. 180, 181); über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen s. ferner WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* **1904** II, 1355; GEIGY & Co., D. R. P. 171024, 181326; *C.* **1906** II, 474; **1907** I, 1713; KALLE & Co., D. R. P. 175593, 188645, 190693, 195228; *C.* **1906** II, 1699, **1907** II, 1570, 2008; **1908** I, 1228; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* **1907** I, 1714). — $NaC_{10}H_8O_4NS$. Nadeln. Löslich in kochendem Wasser mit blauer Fluorescenz (BÖNIGER, *B.* **27**, 24).

1-Amino-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_5NS = H_2N\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 23,9 g 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4), gelöst in 200 g Wasser

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

unter Zusatz von 29 g 30%iger Natronlauge, durch Acetylieren mit 11 g Essigsäureanhydrid unterhalb 0° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* **1907** I, 1714). — Die neutrale oder spurenweise alkal. Lösung gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° bis 10° 1-Diazo-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202), die mit Azokomponenten leicht kuppelt und beim Stehen der wäßr. Lösung die Acetylgruppe abspaltet.

1-Amino-2-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von p-Toluolsulfochlorid in eine alkoholisch-alkalische Lösung von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bei 40—60° unter Rühren (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *C.* **1908** I, 428). — Pulver. F: 150—160°; wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt; schwer löslich in Wasser; löslich in Soda und Natronlauge mit gelbbrauner bis braunroter Farbe (A.-G. f. A., D. R. P. 193099). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; *C.* **1908** I, 1506.

Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282).

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) mit diazotiertem Anilin und spaltet den entstandenen Azofarbstoff durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (Witt, *B.* **21**, 3478). — Krystalle. Kaum löslich in siedendem Wasser (W.). Die Lösung in Natriumcarbonat oxydiert sich an der Luft zu einem braunen Farbstoff (Reverdin, de La Harpe, *B.* **25**, 1407). Verbindet sich nicht mit Diazoverbindungen (W.).

NH_2 · OH · HO_3S

8-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 8-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) mit Schwefelsäure von 66° Bé bei 20—30° (Cassella & Co., D. R. P. 75066; *Frdl.* **3**, 476). — Schwer löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz (C. & Co.). Bildet eine gelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung (C. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 198138; *C.* **1908** I, 1865.

H_2N · OH · HO_3S

Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282).

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6); Bd. XI, S. 332] mit Zinn und Salzsäure (Meldola, *Soc.* **39**, 47; *B.* **14**, 532). Beim Behandeln von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2160) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (Witt, *B.* **21**, 3475). Durch reduzierende Spaltung von 1-[3-Carboxy-benzolazo]-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2160) mit wäßr. Schwefelammonium (Griess, *B.* **14**, 2042). — Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (Gr.). Die alkal. Lösungen färben sich an der Luft braun (M.; Gr.; W.; Reverdin, de La Harpe, *B.* **25**, 1405). — Beim vorsichtigen Eintragen von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 332), desgleichen bei der Oxydation mit Brom oder Bleidioxyd (W., *B.* **24**, 3154; vgl. W., D. R. P. 50506; *Frdl.* **2**, 272). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° die Sulfogruppe nicht ab (M. Schmidt, *J. pr.* [2] **44**, 524). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart freier Mineralsäure nicht diazotierbar (Witt, *B.* **21**, 3476); die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupferchlorid mit Natriumnitrit behandelt (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). Kondensation mit β-Naphthochinon und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): Dahl & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* **4**, 502, 503; *Schultz, Tab.* No. 656. Bei der Oxydation eines Gemisches von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und p-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure (Bd. XIII, S. 557) entsteht ein violettroter Indophenolfarbstoff, der sich durch Behandeln mit konz. Mineralsäuren in einen blauen Thiazinfarbstoff überführen läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 96690, 97675; *Frdl.* **4**, 465; **5**, 344; vgl. auch Bayer & Co., D. R. P. 91232; *Frdl.* **4**, 460). Ist mit Diazoverbindungen kombinierbar (W., *B.* **21**, 3476; Nietzki, Becker, *B.* **40**, 3400). — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf.,

NH_2 · OH · HO_3S

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

D. R. P. 79103; *Frdl.* **4**, 800; WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* **1904** II, 1355; KALLE & Co., D. R. P. 188645, 190693; *C.* **1907** II, 1570, 2008. — $NaC_{10}H_8O_4NS + 2^1/_2 H_2O$. Findet als Eikonogen Verwendung als photographischer Entwickler (FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. II, S. 272). Verwendung von Eikonogen als Reagens auf Kaliumsalze: ALVAREZ, *Chem. N.* **91**, 146; *C. r.* **140**, 1186; *G.* **35** II, 463.

1-Amino-2-methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-[naphthol-(2)-methyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{11}H_{11}O_4NS = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 284) durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* **3**, 546). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* **3**, 546, 548.

1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-[naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{13}O_4NS = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion der bei der Nitrierung von 2-Äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) entstehenden 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 285) (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* **3**, 546; BAYER & Co., D. R. P. 69155; *Frdl.* **3**, 772). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* **3**, 546, 548; B. & Co., D. R. P. 69155, 71015, 79563; *Frdl.* **3**, 772, 774, 1005.

[6-Sulfo-1-amino-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure $C_{12}H_{11}O_6NS = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Man reduziert [1-Nitro-6-sulfo-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure (Bd. XI, S. 285) durch Eintragen von Eisenpulver in die siedende essigsaure Lösung und kocht das entstandene Lactam der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4333) mit Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58614; *Frdl.* **3**, 438). — Bildet beim Erhitzen mit Mineralsäuren das Lactam zurück. — Natriumsalz. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Natronlauge.

HO_3S · NH·CO · O—CH_2

1-Amino-2-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Kalilauge auf die 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *C.* **1908** I, 428). — Pulver. Schwer löslich in Wasser. Bildet eine gelbe bis gelbbraune Diazoverbindung (A.-G. f. A., D. R. P. 193099). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; C. **1908** I, 1506.

Naphthochinon-(1.2)-[2-oxy-6-sulfo-naphthyl-(1)-imid]-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{20}H_{13}O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XI, S. 283.

HO_3S · =N— · SO_3H · :O · HO·

8-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Aminonaphtholsulfonsäure B $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) mit starker Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 200—210°, neben einer in Wasser leichter löslichen, isomeren Säure (CASSELLA & Co., D. R. P. 57007, 58352, 82676; *Frdl.* **3**, 545, 671; **4**, 572). — Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Natriumsalz. Blättchen.

H_2N · OH · HO_3S

1.4-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1.4-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der aus 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) durch Kuppeln mit Diazoverbindungen entstehenden Azofarbstoffe (NIETZKI, BECKER, *B.* **40**, 3400). — $C_{10}H_9O_4N_2S + HCl$. Ziemlich schwer löslich.

NH_2 · OH · HO_3S · NH_2

4.8-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 4.8-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylendiamin-(1.5)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit Ätzalkalien bei 200—240° (CASSELLA & Co., D. R. P. 91000; *Frdl.* **4**, 608). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die alkal. Lösungen fluorescieren blauviolett, die sauren blaugrün.

H_2N · OH · HO_3S · NH_2

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285).

NH_2 / HO_3S · · OH

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7); Bd. XI, S. 333] durch Reduktion (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), erhalten durch Einw. von diazotiertem Anilin auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285), bei der Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (WITT, *B.* **21**, 3477). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). Die Lösung in Natriumacetat oxydiert sich an der Luft zu einem braunen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1406). Läßt sich durch Behandeln mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid bei Abwesenheit freier Säuren in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 2202) überführen (G. & Co.). Reagiert mit Diazoverbindungen schwerer als die 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (W.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79103; *Frdl.* **4**, 800.

1(?)-Amino-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 1(?)-Amino-[naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(7) $C_{12}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot C_{10}H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285) durch folgeweises Äthylieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* **3**, 546; BAYER & Co., D. R. P. 69155; *Frdl.* **3**, 772). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* **3**, 546, 548; B. & Co., D. R. P. 69155, 71015, 79563; *Frdl.* **3**, 772, 774, 1005.

HO_3S · · OH / · NH_2

3-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), Aminonaphtholsulfonsäure R $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Alkali bei 230—250° (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* **2**, 284). Man erhitzt 2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 308) mit starkem Ammoniak 12—14 Stunden auf 130—150° (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *C.* **1899** I, 288; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964; *Frdl.* **3**, 497). — Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (H. F., D. R. P. 53076). Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluoresciert violett; Eisenchlorid erzeugt eine dunkelblaue Färbung; Chlorkalk fällt hellgelbbraune Flocken, die durch mehr Chlorkalk rasch verschwinden (H. F., D. R. P. 53076). Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäure auf 180—200° entsteht 2.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 982) (H. F., D. R. P. 73076; *Frdl.* **3**, 496; FRIEDLÄNDER, v. ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 763). Salpetrige Säure gibt eine rotorangefarbene Diazoverbindung (H. F., D. R. P. 53076). Beim Nitrieren entsteht 5(?)-Nitro-3-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (CASSELLA & Co., D. R. P. 110369; *C.* **1900** II, 548). Beim Erhitzen mit Schwefelalkalien entsteht ein brauner Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 190695; *C.* **1907** II, 2011). Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Chloressigsäure N-[3-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin (s. u.) (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). — Über Verwendung zur Darst. von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 185; A.-G. f. A., D. R. P. 84145; *Frdl.* **4**, 1012; CASSELLA & Co., D. R. P. 109932, 117301; *C.* **1900** II, 295; **1901** I, 430; DAHL & Co., D. R. P. 142497, 142498; *C.* **1903** II, 170. — $Ba(C_{10}H_8O_4NS)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., v. Z.).

3-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), N-[3-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin $C_{12}H_{11}O_6NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 119,5 Tle. 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit 37 Tln. Soda in 800 Tln. Wasser und kocht nach Zusatz von 85 Tln. Natriumacetat mit einer mit Soda neutralisierten Lösung von 55 Tln. Chloressigsäure in 200 Tln. Wasser 4 Stdn. am Rückflußkühler (OEHLER, D. R. P. 152679; *C.* **1904** II, 272). — Braunes Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5(?)-Nitro-3-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_6N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_4(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) in konz. Schwefelsäure bei etwa 0—5° (CASSELLA & Co., D. R. P. 110369; *C.* **1900** II, 548). — Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; die Diazoverbindung ist rot gefärbt und leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 110369). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 111933; *C.* **1900** II, 612.

HO_3S · · OH / NH_2

4-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Ätzalkalien bei 180—220°, neben 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 850); die Trennung der isomeren Säuren erfolgt durch fraktioniertes Ausfällen ihrer Natriumsalze mittels Kochsalzlösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 572). — Schwer löslich (C. & Co.). — Erhitzen mit Wasser auf 120° führt zu 1.3-Dioxy-naph-

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

thalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 304) (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Die Diazoverbindung ist leicht löslich und gibt mit einer alkalischen Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) einen violettschwarzen Farbstoff (C. & Co.). — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Kochsalzlösung (C. & Co.).

5-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Ätzalkalien bei 180—220°, neben 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (C. & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 572). — Ziemlich schwer löslich. — Die Diazoverbindung ist schwer löslich und gibt mit einer alkalischen Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) einen bordeauxroten Farbstoff (C. & Co., D. R. P. 82676). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° entsteht 5-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 851) (C. & Co., D. R. P. 84952; *Frdl.* **4**, 576). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz schwerer gefällt als das Salz der 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (C. & Co., D. R. P. 82674).

HO_3S · OH
H_2N

Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286).

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 35 g 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), erhalten durch Einw. von diazotiertem Anilin auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286), in 200 g Wasser mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 60 g Salzsäure (D: 1,19) (WITT, *B.* **21**, 3474). — Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (W.). Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft rasch orangebraun (W.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (W.). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart freier Mineralsäure, nicht diazotierbar (W.); die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupferchlorid mit Natriumnitrit behandelt (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). Läßt sich nicht mit Diazoverbindungen kombinieren (W.).

HO_3S NH_2
· OH

5-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch vorsichtiges Schmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) mit Ätznatron bei 180—200° (DAHL & Co., D. R. P. 68232; *Frdl.* **3**, 478; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1979). — Nädelchen. Schwer löslich in Wasser; die alkalischen Lösungen fluorescieren blauviolett (D. & Co., D. R. P. 68232). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 170—180° Naphthylendiamin-(1.6)-sulfonsäure-(4) (S. 754) (D. & Co., D. R. P. 77157; *Frdl.* **3**, 480). Mit Natriumamalgam in Gegenwart von Kohlendioxyd entsteht 5-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 682) (FR., K.). Gibt eine gelbe, sehr wenig lösliche Diazoverbindung (D. & Co., D. R. P. 68232). — $NaC_{10}H_8O_4NS$. Nädelchen. Leicht löslich (FR., K.).

HO_3S
· OH
H_2N

6-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 287) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACCHIA, *A.* **323**, 124). — Nadeln (mit 1 H_2O). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in lauwarmem Wasser mit blaugrünlicher Fluorescenz; die Lösungen färben sich durch längeres Erwärmen und Stehen an der Luft intensiv dunkelblau und hinterlassen beim Eindampfen einen dunkelblauen Farbstoff (J., *A.* **323**, 125). — Gibt mit Natriumamalgam in Gegenwart von Natriumdisulfit 6-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 683) (J., *A.* **323**, 127). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 140° unverändert; erst bei 250° erfolgt Zersetzung (J., *A.* **323**, 133).

HO_3S
· OH
H_2N ·

1.x-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_{10}O_4N_2S = (H_2N)_2C_{10}H_4(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.x-Dinitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 288) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 455). — Wird durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel in x-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 862) übergeführt. Durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht eine schwer lösliche grüne Amino-diazonaphtholsulfonsäure (Syst. No. 2203). — $C_{10}H_{10}O_4N_2S + HCl$. Nadeln.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

Aminoderivat einer 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.

7-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x), 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_9O_4NS = H_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x) (S. 852) durch Erhitzen mit verd. Säuren auf etwa 100° (CASSELLA & Co., D. R. P. 131526; *C.* **1902** I, 1382). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die Lösung des Natriumsalzes wird durch Hypochlorit braun, durch Chromat gelb gefärbt. Eisenchlorid gibt eine blauviolette, schnell mißfarbig graugrün werdende Fällung. Gibt eine Diazoverbindung (gelbe Nadeln), die durch Sodalösung violett gefärbt wird. — $NaC_{10}H_8O_4NS + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser mit blauer Fluorescenz.

Aminoderivate von Disulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins.

1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch reduktive Spaltung von Azoderivaten der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $R \cdot N:N \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (WITT, *B.* **21**, 3479; D. R. P. 49857; *Frdl.* **2**, 271) oder mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 128). — Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft unter Bräunung (W., *B.* **21**, 3480; GRA.). Wird durch Salpetersäure oder Brom zu Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 333) oxydiert (W., *B.* **24**, 3157). Scheidet aus Silbersalzen sofort Silber aus (W., *B.* **21**, 3480). Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes mit Wasser entsteht 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 303) (W., *B.* **21**, 3480; D. R. P. 49857; vgl. GRIESS, *B.* **14**, 2042). Läßt sich mittels Natriumnitrits in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung bei 0—5° diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184477; *C.* **1907** II, 435). Die Diazotierung gelingt auch, wenn man die 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupfersulfat (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474) oder von Zinksulfat (KALLE & Co., D. R. P. 175593; *C.* **1906** II, 1699) mit Natriumnitrit behandelt; es entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2202). Diazotierung und Kupplung der Diazoverbindung mit β-Naphthol oder mit Dioxynaphthalinen: K. & Co., D. R. P. 171667, 195228, 195322; *C.* **1906** II, 643; **1908** I, 1228, 1229. — $NaC_{10}H_8O_7NS_2$. Nadeln (W., *B.* **21**, 3480).

7-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 309) mit 23%igem Ammoniak auf 180—220° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 75142; *Frdl.* **3**, 492). — Schwer löslich in Wasser. Die Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes fluoresciert blaugrün. — Liefert eine schwer lösliche braune Diazoverbindung. Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 1-Nitroso-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-disulfonsäure-(3.7), Bd. XI, S. 333] mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit unter Kühlung in Gegenwart von Eisenchlorid bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 2202). — Saures Natriumsalz. Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe.

5-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 5-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 850) bei 140—150° (CASSELLA & Co., D. R. P. 84952; *Frdl.* **4**, 576). — Die neutralen und sauren Lösungen der Salze fluorescieren grün, die alkalischen blau (C. & Co., D. R. P. 84952). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung ist leicht löslich, aussalzbar und färbt sich mit Alkalien violett (C. & Co., D. R. P. 84952). Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen (C. & Co., D. R. P. 84952). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 95988; *Frdl.* **4**, 871. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 84952).

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst das Natriumsalz der 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6); Bd. XI, S. 332] in 500 g Wasser und 200 g Natriumdisulfitlösung (von 40° Bé), versetzt das Filtrat mit 200 g konz. Salzsäure und läßt 24 Stdn. bei 25—35° stehen (BÖNIGER, *B.* **27**, 3052; vgl. WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* **1904** II, 1355). — Nädelchen. Die wäßr. Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert blaugrün (Bö.). Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung (Bö.). Wird von 40%/iger Salpetersäure unterhalb 15° zu Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 333) oxydiert (Bö.). Läßt sich in sehr verd. Lösung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 0—5° diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184477; *C.* **1907** II, 435); die Diazotierung gelingt auch, wenn man das saure Natriumsalz der Säure bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Eisenchlorür unter Eiskühlung mit Natriumnitrit behandelt; es entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). *Diazotierung und Kupplung der Diazoverbindung mit Resorcin, β-Naphthol* oder Dioxynaphthalinen: WEILER-TER MEER; K. & Co., D. R. P. 171667, 188645, 195228, 195322; *C.* **1906** II, 643; **1907** II, 1570; **1908** I, 1228, 1229. — $NaC_{10}H_8O_7NS_2$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (Bö.).

(Formel: Naphthalin mit NH_2 in 1, OH in 2, SO_3H in 4, HO_3S in 6)

1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7), Bd. XI, S. 333] und Natriumdisulfitlösung analog der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (s. o.) (BÖNIGER, *B.* **27**, 3053). — Die verdünnte wäßrige Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert grün (Bö.). Bei der Oxydation mit 30%/iger Salpetersäure entsteht Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 333) (Bö.). Läßt sich mit Natriumnitrit in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung bei 0—5° diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184477; *C.* **1907** II, 435). Die Diazotierung gelingt auch, wenn man das saure Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) bei Abwesenheit freier Mineralsäure mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat behandelt (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). — $NaC_{10}H_8O_7NS_2$. Nädelchen (aus heißem Wasser).

(Formel: Naphthalin mit NH_2 in 1, OH in 2, SO_3H in 4, HO_3S in 7)

3-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), 3-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86448; *Frdl.* **4**, 606; CASSELLA & Co., D. R. P. 116768; *C.* **1901** I. 153). — Liefert beim Erhitzen mit 30%/igem Ammoniak unter Druck auf 185—190° Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7) (S. 785) (A.-G. f. A.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (C. & Co.).

(Formel: Naphthalin mit OH in 2, NH_2 in 3, HO_3S in 5 und 7)

1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 2160) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WITT, *B.* **21**, 3481; D. R. P. 49857; *Frdl.* **2**, 272). — $NaC_{10}H_8O_7NS_2$. Prismen. Reduziert Silbernitrat erst nach einigen Minuten (W.). Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). Beim Kochen des sauren Natriumsalzes mit Wasser entsteht (die nicht näher beschriebene) 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) (W.).

(Formel: Naphthalin mit NH_2 in 1, OH in 2, HO_3S in 6 und 8)

7-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x), 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_9O_7NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 684) mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D. R. P.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

131526; *C.* **1902** I, 1382). — Schwer löslich in Wasser. — Salpetrige Säure erzeugt eine gelbe in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung. Beim Erhitzen mit verd. Säuren entsteht 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x) (S. 851). Reagiert nur schwierig mit Diazoverbindungen. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. Durch Kochsalz nicht fällbar.

Aminoderivat einer Trisulfonsäure des 2-Oxy-naphthalins.

1-Amino-2-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), 1-Amino-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_9O_{10}NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der (nicht näher beschriebenen) 1-Benzolazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). — Bei Behandlung des Dinatriumsalzes mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat erhält man 1-Diazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 2202). — Dinatriumsalz. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in kaltem Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz gefällt. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

[Formel: HO_3S, NH_2, $\cdot OH$, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$]

3. ***Aminosulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie vom 1- oder vom 2-Oxy-naphthalin abzuleiten sind.***

α-Dimethylamino-x-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x), α-Dimethylamino-naphthol-(x)-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man sulfuriert N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei 120—130° und verschmilzt die entstandene (nicht näher beschriebene) Disulfonsäure mit Ätznatron bei 150—200° (KALLE & Co., D. R. P. 90274; *Frdl.* **4**, 603). — Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung der Alkalisalze fluoresciert blauviolett. Reduziert Silberlösung. Verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

c) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3-Oxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 673).

4.4′-Diamino-3-oxy-diphenyl-sulfonsäure-(6), 3-Oxy-benzidin-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_4N_2S$ s. nebenstehende Formel. *B.* Man rührt das Natriumsalz der 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2158) mit Wasser an, trägt unterhalb 30° eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure ein, läßt 12 Stdn. stehen und entfernt dann das Zinn durch Schwefelwasserstoff (WEINBERG, *B.* **20**, 3173; CASSELLA & Co., D. R. P. 44770; *Frdl.* **2**, 418). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser unter Druck auf 180° entsteht 4.4′-Diamino-3-oxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 690). — $C_{12}H_{12}O_4N_2S + HCl$. Krystalle.

[Formel: HO, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, HO_3S]

4.4′-Diamino-3-äthoxy-diphenyl-sulfonsäure-(6), 3-Äthoxy-benzidin-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_{16}O_4N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln des Natriumsalzes der 2-Äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2158) mit salzsaurem Zinnchlorür (W., *B.* **20**, 3175; CASSELLA & Co., D. R. P. 44209; *Frdl.* **2**, 417). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° 4.4′-Diamino-3-äthoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 691). — $C_{14}H_{16}O_4N_2S + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 674).

4′-Amino-4-oxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2′) $C_{12}H_{11}O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin-disulfonsäure-(2.2′) (S. 794) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Schwefelsäure bei etwa 0° und Verkochen der bei mehrtägigem Stehen in der Kälte sich ausscheidenden Diazoverbindung mit Wasser (LIMPRICHT, *A.* **261**, 315). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $BaC_{12}H_9O_7NS_2 + 7$ oder $8H_2O$. Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

[Formel: HO_3S, SO_3H, $H_2N\cdot$, $\cdot OH$]

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

2. Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3′-Oxy-3-methyl-diphenyls $C_{13}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4′-Diamino-3′-oxy-3-methyl-diphenyl-sulfonsäure-(6′), 3′-Oxy-3-methyl-benzidin-sulfonsäure-(6′) $C_{13}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kombiniert diazotiertes o-Toluidin mit Phenol-sulfonsäure-(4) zu 2′-Oxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5′) und behandelt diese Azoverbindung unterhalb 30° mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (WEINBERG, *B.* **20**, 3174). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 4.4′-Diamino-3′-oxy-3-methyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 705). — $C_{13}H_{14}O_4N_2S + HCl$. Krystalle.

CH₃ OH / $H_2N \cdot C_6H_3 — C_6H_2 \cdot NH_2$ / SO_3H

4.4′-Diamino-3′-äthoxy-3-methyl-diphenyl-sulfonsäure-(6′), 3′-Äthoxy-3-methyl-benzidin-sulfonsäure-(6′) $C_{15}H_{18}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_2(O \cdot C_2H_5)(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Man führt 2′-Oxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5′) durch Äthylierung in 2′-Äthoxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5′) über und behandelt diese Azoverbindung mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (W., *B.* **20**, 3176). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° 4.4′-Diamino-3′-äthoxy-3-methyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 705). — $Ba(C_{15}H_{17}O_4N_2S)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{18}O_4N_2S + HCl + 4H_2O$. Prismen.

3. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-3.3′-dimethyl-diphenyls $C_{14}H_{14}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

4′-Amino-4-oxy-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) $C_{14}H_{15}O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6′) (S. 796) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Schwefelsäure bei etwa 0° und Verkochen der entstehenden 4-Diazo-4′-amino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) (Syst. No. 2203) mit Wasser (HELLE, *A.* **270**, 370). — Nicht schmelzbare Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $BaC_{14}H_{13}O_7NS_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

CH₃ CH₃ / $H_2N \cdot C_6H_2 — C_6H_2 \cdot OH$ / HO_3S SO_3H

d) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 712).

4′.4″-Bis-dimethylamino-2-methoxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(x) $C_{24}H_{28}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 4′.4″-Bis-dimethylamino-2-methoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 736) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2050). — Gibt bei der Oxydation einen blaustichig grünen Farbstoff, dessen Nuance der des nicht sulfonierten Produktes gleicht. — $NH_4C_{24}H_{27}O_4N_2S + H_2O$. Nädelchen. — Natriumsalz. Blättchen.

2. ***Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 712).

4′.4″-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{23}H_{26}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 Tln. des Natriumsalzes der 3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 345) mit 8 Tln. Dimethylanilin und 3 Tln. entwässerter Oxalsäure auf 110° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64736; *Frdl.* **3**, 157). Durch Diazotieren von 3-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (S. 774) mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen auf 100° bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (E. E., H. E., D. R. P. 64736). — Geht durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und Oxydation des Produktes mit Bleidioxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung in einen blauen Säurefarbstoff über (E. E., H. E., D. R. P. 64736; vgl. E. E., H. E., *A.* **294**, 385). — Natriumsalz. Blättchen, die sich leicht grün färben; leicht löslich in siedendem Wasser (E. E., H. E., D. R. P. 64736).

4'.4''-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) $C_{27}H_{34}O_4N_2S$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes der 3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) mit 4 Tln. Diäthylanilin und $1^1/_2$ Tln. entwässerter Oxalsäure auf 110° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 385, 392). Durch Diazotieren der 3-Amino-4'.4''-bis-diäthylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (S. 774) und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (E. E., H. E.). — Weißer, an der Luft grünlich werdender Niederschlag. — Gibt durch Oxydation einen grünen Farbstoff. — Natriumsalz. Blättchen.

3. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 712).

4'.4'' - Bis - dimethylamino - 4 - methoxy - triphenylmethan - sulfonsäure - (3?) $C_{24}H_{28}O_4N_2S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H(?))\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 737) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2052). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen grünen Farbstoff, der auf der tierischen Faser dieselbe Nuance wie das nicht sulfonierte Produkt zeigt. — $NaC_{24}H_{27}O_4N_2S + 8\,H_2O$. Blättchen (aus Wasser). — $Ba(C_{24}H_{27}O_4N_2S)_2 + 7\,H_2O$. Krystalle.

4. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des a-Oxy-triphenylmethans (Triphenylcarbinols)*** $C_{19}H_{16}O$ = $(C_6H_5)_3C\cdot OH$ (Bd. VI, S. 713).

4'.4''- Bis - dimethylamino - triphenylcarbinol - sulfonsäure - (2) $C_{23}H_{26}O_4N_2S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773), entfernt die Diazogruppe und oxydiert (GEIGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* **4**, 212). Man kondensiert Dimethylanilin mit Benzaldehydsulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) in Schwefelsäure, macht alkalisch, säuert mit Salzsäure oder Essigsäure an und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Bleidioxyd (G. & Co., D. R. P. 89397; *Frdl.* **4**, 184). — Natriumsalz. Bronzeglänzendes Pulver, in Wasser blau löslich; färbt Wolle und Seide aus schwach saurem Bade grünlichblau und ist alkaliecht (G. & Co.). Absorptionsspektrum: FORMÁNEK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 476.

4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2), Erioglaucin A $C_{37}H_{38}O_{10}N_2S_3$ = $[HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Kondensation von Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) mit Äthyl-[4-sulfobenzyl]-anilin (S. 731) und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindung mit Bleidioxyd in salzsaurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 89397; *Frdl.* **4**, 184; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 90486; *Frdl.* **4**, 184). — Ammoniumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Färbt Wolle aus saurem Bade rein blaugrün und ist alkaliecht.

5-Nitro-4'.4''-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) $C_{37}H_{37}O_{12}N_3S_3$ = $[HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_3(SO_3H)(NO_2)$. *B.* Bei der Kondensation von 5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (S. 731) und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindung (GEIGY & Co., D. R. P. 94504; *Frdl.* **4**, 188; *C.* **1898** I, 358). — Ammoniumsalz. Bronzeglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe, die durch Alkali nicht verändert wird.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) $C_{31}H_{35}O_7N_3S_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man kondensiert N-Methyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 731) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in schwefelsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Bleidioxyd in Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* **3**, 131). — Natriumsalz. Messinggelbe Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich, in heißem Wasser sehr leicht löslich. Färbt Wolle aus saurem Bade blauviolett und ist alkaliecht.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(3) $C_{23}H_{26}O_4N_2S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (S. 312) in verd. Schwefelsäure, sättigt die Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd unter Hinzufügen von Kupferpulver, oxydiert die erhaltene Sulfinsäure mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung, filtriert, säuert mit Essigsäure an und oxydiert mit Bleidioxyd (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2052). Bei der Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) (S. 774) mit Bleidioxyd und Essigsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 25373; *Frdl.* **1**, 119). — Färbt die Faser malachitgrünähnlich; die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Alkalien entfärbt (N., G.).

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Helvetiagrün $C_{23}H_{26}O_4N_2S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 743) mit überschüssiger konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (DOEBNER, *A.* **217**, 259; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 6714; *Frdl.* **1**, 117). Durch Erwärmen von Leukomalachitgrün (Bd. XIII, S. 275) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Oxydieren mit PbO_2 in schwach essigsaurer Lösung in der Kälte (BINDSCHEDLER & BUSCH, D. R. P. 10410, 14944; *Frdl.* **1**, 118). — Grüne Nadeln mit rotbraunem Reflex, die in heißem Wasser mit grüner Farbe sehr leicht löslich, in kaltem Wasser weniger löslich sind (D.). — Natriumsalz. Farblose Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser; färbt sich an der Luft bald grün; die blaugrüne wäßrige Lösung des Salzes wird durch Zusatz von verd. Mineralsäure rein grün und färbt dann die Faser intensiv grün (D.). — $Mg(C_{23}H_{25}O_4N_2S)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; färbt sich an der Luft bald grün; nimmt, bei 100° getrocknet, dunkelgrüne Farbe und Kupferglanz an; verliert bei 180° 2 Mol. Krystallwasser (D.). — $Ca(C_{23}H_{25}O_4N_2S)_2 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Fast farblose Nadeln. Wird bei 100° dunkelgrün; verliert bei 180° 3 Mol. Krystallwasser (D.).

4'.4''-Bis-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF bläulich, Säuregrün $C_{35}H_{34}O_{10}N_2S_3$ = $[HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren des aus Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) und Benzaldehyd erhältlichen 4.4'-Bis-methylbenzylamino-triphenylmethans und Oxydieren der erhaltenen Trisulfonsäure mit Bleidioxyd (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 106; *Schultz, Tab.* No. 504). — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade etwas bläulicher als Lichtgrün SF gelblich (*Schultz, Tab.* No. 504). Absorptionsspektrum: FORMÁNEK, *Ztschr. f. Farben- und Textilchemie* **2**, 476.

4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF gelblich, Säuregrün $C_{37}H_{38}O_{10}N_2S_3$ = $[HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von 4.4'-Bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 277) und Oxydieren der erhaltenen Trisulfonsäure mit Bleidioxyd (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 106; *Schultz, Tab.* No. 505). Zur technischen Darstellung des Säuregrüns vgl. MÜHLHÄUSER, *D.* **263**, 251; FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 161. — Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grün (*Schultz, Tab.* No. 505). — $Na_3C_{37}H_{35}O_{10}N_2S_3$. Wurde als hellgrünes Pulver erhalten; die grüne Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Ammoniak (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 273). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: K.

4'.4''-Bis-äthylbenzylamino-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(2.4) $C_{37}H_{38}O_7N_2S_2$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot SO_3H$ (Benzolring mit SO_3H in 2- und 4-Stellung). *B.* Durch Kondensation von Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) mit Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 325) in Schwefelsäure und Oxydation der erhaltenen Sulfonsäure mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 98321; *Frdl.* **5**, 207). — Ammoniumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blaugrüner Farbe löslich.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des a-Oxy-2-methyl-triphenylmethans (2-Methyl-triphenylcarbinols)*** $C_{20}H_{18}O$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 721).

4'.4'' - Bis - dimethylamino - 2 - methyl - triphenylcarbinol - disulfonsäure - (3.5) $C_{24}H_{28}O_7N_2S_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *B.* Beim Behandeln der 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-disulfonsäure-(3.5) (S. 798) mit PbO_2 in Essigsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 128086; *C.* **1902** I, 447). — Natriumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blauer Farbe löslich; die Lösung wird durch Natronlauge entfärbt, bei Zugabe von Essigsäure erscheint wieder die blaue Farbe.

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des α-Oxy-3-methyl-triphenylmethans (3-Methyl-triphenylcarbinols)*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 722).

4'.4'' - Bis - dimethylamino - 3 - methyl - triphenylcarbinol - disulfonsäure - (4.6) $C_{24}H_{28}O_7N_2S_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)\cdot SO_3H$. *B.* Man oxydiert 4'.4''-Bis-dimethylamino - 3 - methyl - triphenylmethan - sulfinsäure - (4) - sulfonsäure - (6) (S. 883) in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung mit Braunstein bei 50° und neutralisiert mit Soda (BAYER & Co., D. R. P. 97106; *C.* **1898** II, 567). — Natriumsalz. Bronzeglänzende Blättchen.

3. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des α-Oxy-4-methyl-triphenylmethans (4-Methyl-triphenylcarbinols)*** $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 722).

4'.4'' - Bis - dimethylamino - 4 - methyl - triphenylcarbinol - sulfonsäure - (2) $C_{24}H_{28}O_4N_2S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit m-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 94) und oxydiert (GEIGY & Co., D. R. P. 87176; *Frdl.* **4**, 213). — Natriumsalz. Kupferrotes, metallglänzendes Pulver. In Wasser mit blauer Farbe leicht löslich.

e) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O$.

1 - [4.4' - Bis - dimethylamino - α - oxy - benzhydryl] - naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Bis-[4-dimethylamino-phenyl] - [2.7 - disulfo - naphthyl - (1)] - carbinol, Naphthalingrün $C_{27}H_{28}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) in Schwefelsäuremonohydrat auf dem siedenden Wasserbade und oxydiert die erhaltene Sulfonsäure mit Bleidioxyd in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 110086; *C.* **1900** II, 300; vgl. H. F., D. R. P. 108129; *C.* **1900** I, 1079). Durch Kondensation von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit Dimethylanilin und Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) in Schwefelsäuremonohydrat und Oxydation mit Bleidioxyd in saurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 169929; *C.* **1906** I, 1722). — Die Salze bilden grün- oder kupferglänzende, in Wasser mit grüner Farbe leicht lösliche Pulver. Sie färben Wolle aus saurem Bade grün und sind alkaliecht (H. F., D. R. P. 110086).

$HO\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ / $HO_3S\cdot C_{10}H_5\cdot SO_3H$

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-benzols $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 796).

6-Amino-1.3-dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (?), 6-Amino-resorcin-sulfonsäure-(4) (?) $C_6H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-resorcin-sulfonsäure-(4) (?) (Bd. XI, S. 298) mit Zinn und Salzsäure (HAZURA, *M.* **4**, 613). Beim Erhitzen von 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) mit rauchender Schwefelsäure (BRUNNER, KRAEMER, *B.*

$H_2N\cdot C_6H_2(OH)(OH)\cdot SO_3H(?)$

17, 1870). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser) (DITSCHEINER, *M.* **4**, 614; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 294), die sich beim Umkrystallisieren durch Oxydation grün färben (H.); grünlich schillernde Blättchen (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem; die anfangs farblose Lösung in Kalilauge färbt sich rasch blau, später grün und endlich schwarz; Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der auf Zusatz von Soda braunviolett wird (H.). — Beim Erhitzen im Glasrohr bildet sich je nach dem Erhitzungsgrad Resorufin $C_{12}H_7O_3N$ (s. bei seiner Leukoverbindung, dem 2.7-Dioxy-phenoxazin, Syst. No. 4251), oder Resazurin $C_{12}H_7O_4N$ (s. bei Resorufin) (B., K.; vgl. NIETZKI, DIETZE, MAECKLER, *B.* **22**, 3020).

2-Amino-1.3-dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), 2-Amino-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_7O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 299) mit Zinn und Salzsäure; man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht mit überschüssiger Schwefelsäure (ULZER, *M.* **9**, 1130). — Nadeln (aus Wasser) mit $3H_2O$. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen; ziemlich leicht löslich in Wasser (U.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 104498; *C.* **1899** II, 924. — $KC_6H_6O_8NS_2$. Nadeln (U.).

OH; HO_3S; NH_2; OH; SO_3H

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 981) (vgl. auch No. 2).

5-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der aus 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) durch Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung erhältlichen Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 165102; *C.* **1905** II, 1761). — Farbloses Pulver. Löslich in Sodalösung. Die alkal. Lösung nimmt an der Luft unter Violettfärbung Sauerstoff auf. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht das Naphthoxazolderivat der Formel I (Syst. No. 4333);

OH; HO; SO_3H; H_2N

I. $N=C\cdot CH_3$; HO_3S; O; OH   II. $N=C$; HO_3S; O; NO_2; OH

analog erhält man mit 3-Nitro-benzoylchlorid das Naphthoxazolderivat der Formel II (Syst. No. 4333).

2. ***Aminoderivate einer Sulfonsäure des 1.3- oder des 1.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 978 bezw. 981).

7-Amino-1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) oder **7-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_9O_5NS$, Formel I oder II. *B.* Bei Verschmelzen der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800) oder der aus ihr durch Alkalischmelze erhältlichen 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) mit Alkali bei 260—270° (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* **2**, 283). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind mit blauvioletter Fluorescenz in Wasser leicht löslich; ihre neutralen Lösungen werden durch Eisenchlorid oder Chlorkalk dunkelbraun gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt eine ponceaurote Diazoverbindung.

I. OH; H_2N; HO_3S; OH   II. OH; H_2N; HO; SO_3H

8-Amino-1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) oder **8-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_9O_5NS$, Formel I oder II. *B.* Beim

I. H_2N OH; HO_3S; OH   II. H_2N OH; HO; SO_3H

Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) oder von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) mit starkem Alkali oberhalb 200° (BAYER & Co., D. R. P. 75097; *Frdl.* 3, 474). — Die alkal. Lösungen fluorescieren blauviolett. Eisenchlorid und Chlorkalk geben dunkelbraune Färbungen. — Liefert eine braune Diazoverbindung. — Natriumsalz. Nädelchen.

3. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.8-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 981).

2-Amino-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Aminochromotropsäure $C_{10}H_9O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2162) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 77552; *Frdl.* 4, 1067; HANTOWER, TÄUBER, *B.* 31, 2158). — Amorph. Schwer löslich (HA., T.). — Wird von Salpetersäure (D: 1,48) unter Eiskühlung zu 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 348) oxydiert (HA., T.).

[Formel: Naphthalin mit HO, OH (1.8), NH_2 (2), SO_3H (3), HO_3S (6)]

4. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 985).

1-Amino-2.7-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt frisch bereitetes 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin (Bd. VIII, S. 300) (dargestellt aus 80 g 2.7-Dioxy-naphthalin) mit 400 ccm Wasser, löst in 200 g Natriumdisulfitlösung von 40° Bé + 20 g Ätznatron, filtriert, versetzt mit 200 g Salzsäure von 20° Bé, erwärmt auf 45° und läßt 12 Stdn. stehen (BÖNIGER, *B.* 27, 3050). — Plättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. Sehr leicht löslich in Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich an der Luft sofort intensiv blaugrün. — Liefert bei der Oxydation mit salpetriger Säure oder Bleidioxyd 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 348). — $NaC_{10}H_8O_5NS + 3H_2O$. Gelblichweiße Prismen (aus Wasser), die bei 105° das Krystallwasser verlieren. Löslich in 3 Tln. heißem Wasser. Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert blau.

[Formel: Naphthalin mit NH_2 (1), HO, OH (2.7), SO_3H (4)]

c) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2$.

4.4′-Diamino-3.3′-dimethoxy-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′), 3.3′-Dimethoxy-benzidin-disulfonsäure-(6.6′), o-Dianisidin-disulfonsäure $C_{14}H_{16}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) mit rauchender Schwefelsäure bei höchstens +4° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172106; *C.* **1906** II, 479). — Krystalle. Sehr leicht löslich. — $Na_2C_{14}H_{14}O_8N_2S_2$. Krystallwasserhaltige Blättchen. Löslich in 10 Tln. heißem Wasser.

[Formel: $H_2N \cdot$ Diphenyl $\cdot NH_2$ mit $CH_3 \cdot O$, $O \cdot CH_3$, HO_3S, SO_3H]

4.4′-Diamino-3.3′-diäthoxy-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′), 3.3′-Diäthoxy-benzidin-disulfonsäure-(6.6′), o-Diphenetidin-disulfonsäure $C_{16}H_{20}O_8N_2S_2 = [-C_6H_2(O \cdot C_2H_5)(NH_2) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf o-Diphenetidin (Bd. XIII, S. 808) bei höchstens + 4° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 174497; *C.* **1906** II, 1224). — Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich.

d) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2$.

4′.4″-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6), Patentblau V $C_{27}H_{34}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4′.4″-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (S. 855) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (20% SO_3), Eingießen in Wasser, Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk und Oxydieren des Calciumsalzes der entstandenen Disulfonsäure mit Bleidioxyd und der berechneten Menge Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* 2, 31; E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 386). — Erzeugt auf Wolle in saurem Bade alkaliechte blaugrüne Färbungen (H. F., D. R. P. 46384). Wird durch Oxydation mit Chromsäure oder Eisensalzen in indigoblaue Farbstoffe übergeführt (H. F., D. R. P. 60961; *Frdl.* 3, 152). Geht durch

[Formel: $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 - C(OH)(C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2) - C_6H_2(OH)(SO_3H) \cdot SO_3H$]

Erhitzen mit starker Salzsäure in 4'.4''-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 822) über (E. E., H. E.). Spaltet beim Destillieren mit $5^0/_0$iger Natronlauge den Stickstoff vollständig als Diäthylamin ab und geht in einen sehr leicht löslichen, rosolsäureähnlichen Farbstoff über (E. E., H. E.). — Salze. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl.: E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 377, 387. Adsorption durch Kohle und durch Fasern: FREUNDLICH, LOSEV, *Ph. Ch.* **59**, 291, 312. — $NaC_{27}H_{31}O_7N_2S_2$. Kupferrotes Pulver. Die grünlichblaue Lösung in Alkohol geht bei Zusatz von Ammoniak in ein tieferes Blau über (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 273). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: K. — $Mg(C_{27}H_{31}O_7N_2S_2)_2 + 3H_2O$. Blaugrüne Blättchen (aus Wasser). Sehr hygroskopisch; besitzt das Krystallwasser vollständig noch bei 110°; bei 160—170° tritt Zersetzung ein (E. E., H. E.).

4'.4'' - Bis - äthylbenzylamino - 3 - oxy - triphenylcarbinol - disulfonsäure - (4.6), Patentblau A $C_{37}H_{38}O_8N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. Zur Konstitution vgl. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 234; *Schultz, Tab.* No. 545. — *B.* Aus 4'.4''-Bis-äthylbenzylamino-3-oxy-triphenylmethan durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure ($20^0/_0$ SO_3) und Oxydieren mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* **2**, 33). — Calciumsalz. Kupferrotes metallglänzendes Pulver. In Wasser sehr leicht löslich mit blauer Farbe, die gegen Alkalien beständig ist.

3. Amino-sulfonsäure einer Trioxy-Verbindung.

4 - Amino - 1.9.10 - trioxy - anthracen - sulfonsäure - (5) $C_{14}H_{11}O_6NS$ (Formel I) ist desmotrop mit 4-Amino-1.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(5) (Formel II) oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(8) (Formel III), S. 870.

I. (OH OH; HO_3S OH NH_2) II. (CO, CH(OH), OH, HO_3S, NH_2) III. (HO_3S, CO, CH(OH), NH_2, OH)

4. Amino-sulfonsäure einer Tetraoxy-Verbindung.

6-Amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol-sulfonsäure-(3) $C_6H_7O_7NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 353) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, HUMANN, *B.* **38**, 454). — $C_6H_7O_7NS + HCl$. Farblose an der Luft sich schnell bräunende Krystalle. — Zinnchloriddoppelsalz. Krystalle.

(OH; $H_2N\cdot$, $\cdot OH$; $HO\cdot$, $\cdot SO_3H$; OH)

R. Amino-oxo-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 174).

4 - Amino - benzaldehyd - sulfonsäure - (2) $C_7H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Schwefel und Alkalien oder mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 137). Aus 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 798) durch Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung (LEVINSTEIN, D. R. P. 119878; *C.* **1901** I, 1073). — Calciumsalz. In warmem Wasser nahezu farblos lösliches Pulver (G. & Co.).

(CHO; $\cdot SO_3H$; NH_2)

4-Dimethylamino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_9H_{11}O_4NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 38) mit neutralen Sulfiten unter Druck auf 190—200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 107918; *C.* **1901** I, 1113). — Gibt ein schwach gelbliches Phenylhydrazon, dessen Natriumsalz durch Kochsalz in feinen Blättchen ausgefällt wird. — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4 - Dimethylamino - benzaldehyd - sulfonsäure - (2 oder 3) $C_9H_{11}O_4NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot SO_3H$, unbestimmt, ob identisch mit der vorangehenden Verbindung. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) auf 170° (KALLE & Co., D. R. P. 95829; *C.* **1898** I, 813). — Calciumsalz. Pulver. Löslich in Wasser.

5 - Amino - benzaldehyd - sulfonsäure - (2) $C_7H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. neutraler Sulfite auf 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Lösung (Soc. St. Denis, D. R. P. 99223; *C.* **1898** II, 1227). — Durch Kondensation mit aromatischen Aminen entstehen diazotierbare Leukobasen der Triphenylmethanreihe. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

CHO · SO_3H · H_2N (Formel)

3 - Amino - benzaldehyd - sulfonsäure - (4) $C_7H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) durch Zinnchlorür und Salzsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 380; H. E., D.R.P. 61843; *Frdl.* **3**, 65). — Prismen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $NaC_7H_6O_4NS + 2H_2O$.

CHO · NH_2 · SO_3H (Formel)

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Aminoderivate einer Sulfonsäure des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 410).

4 - Dimethylamino - benzophenon - sulfonsäure - (3) $C_{15}H_{15}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 80 g 4-Dimethylamino-benzophenon (S. 82) mit 220 g rauchender Schwefelsäure $3^1/_2$ Stdn. auf 130° und gießt in $^3/_4$ l kalt gesättigte Ammoniumsulfatlösung (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* **39**, 3773). — Farblose Krystalle mit $1 H_2O$ (aus konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure durch Wasser). Triklin pinakoidal (ZAMBONINI, *B.* **39**, 3773; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 114). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schmilzt wasserfrei bei 296—298° (Zers.). Löslich in ca. 65 Tln. heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Solvenzien; die wäßr. Lösung der Säure ist schwach gelb, die ihrer Salze ist intensiv gelb. — Die sodaalkalische und die schwefelsaure Lösung entfärben Permanganatlösung momentan. Das Ammoniumsalz reduziert in der Wärme Silberlösung. Gibt beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-α.α'-diphenyl-stilben-disulfonsäure-(3.3') (S. 799). — $AgC_{15}H_{14}O_4NS$. Schwach gelbe Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_{15}H_{14}O_4NS)_2 + aq$. Hellgelbe Nadeln. Verwittert rasch. Wird bei 110° wasserfrei. Mäßig löslich in der Hitze. — $Ba(C_{15}H_{14}O_4NS)_2$. Schwefelgelbe Prismen (aus Wasser).

SO_3H · $\langle\,\rangle\cdot CO\cdot\langle\,\rangle\cdot N(CH_3)_2$ (Formel)

Oxim $C_{15}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot SO_3H$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen der ätzalkalischen Lösung von 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) mit Hydroxylamin auf dem Wasserbade und vorsichtiges Ansäuern der erkalteten Lösung (W., G., *B.* **39**, 3774). — Weiße wasserhaltige, rasch verwitternde Nadeln. Wird an der Luft bald wasserfrei. Schmilzt unter Zersetzung bei 296—298°. Löslich in ca. 75 Tln. heißem Wasser; fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Methyl-benzophenons $C_{14}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 440).

3'-Amino-4-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot C_{14}H_{10}O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon (S. 107) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 314). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$ (Bd. VII, S. 709).

4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{11}O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.

$HO_3S\cdot$ … $:O$, $NH\cdot C_6H_5$

4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_8O_4N_2S$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) (s. u.).

O; $HO_3S\cdot$ … $:NH$; NH_2

4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(7) $C_{16}H_{11}O_5NS$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.

O; $HO_3S\cdot$ … $:O$; $NH\cdot C_6H_5$

x-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_4N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_4(:O)(:NH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) mit Eisenchlorid (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 455). — Braune, grünschillernde Nadeln.

4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{11}O_8NS_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(3.6)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.

O; $:O$; $HO_3S\cdot$ … $\cdot SO_3H$; $NH\cdot C_6H_5$

2. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.4)*** $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$ (Bd. VII, S. 724).

3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2)-anil-(1) $C_{22}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Ammoniumsalzes der Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 333) mit Anilin und Alkohol (SEIDEL, *B.* **25**, 427). — Zersetzt sich oberhalb 220° unter Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163).

$N\cdot C_6H_5$; $\cdot SO_3H$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; O

3-Amino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das o-Phenylendiaminsalz entsteht beim Erwärmen von 3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 863) mit o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) in schwach essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GAESS, *B.* **32**, 237). — o-Phenylendiaminsalz $C_6H_8N_2 + C_{10}H_7O_5NS + H_2O$. Rotbraune Nadeln (aus Wasser).

O; $HO_3S\cdot$ … $\cdot NH_2$; O

3-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_8O_4N_2S$, Formel I. bezw. II. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 838) in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (LAUTERBACH, *B.* **14**, 2030). Entsteht ferner aus 2.4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) durch Einw. von Luft auf die ammoniakalische oder von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung (GAESS, *B.* **32**, 233). — Ziegelrote Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser,

I. NH; $HO_3S\cdot$ … $\cdot NH_2$; O bezw. II. NH_2; $HO_3S\cdot$ … $:NH$; O

löslich in heißem unter teilweiser Zersetzung (L.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (G.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe; fällt durch Säuren aus dieser Lösung aus (L.). — Liefert bei etwa 7-stdg. Kochen mit Wasser eine braune Lösung, aus welcher $BaCl_2$ sternförmige dunkle Nädelchen der Zusammensetzung $Ba(C_{10}H_6O_5NS)_2$ fällt (G.). Kocht man die Säure etwa 3 Stdn. mit wäßr. Ammoniak, so scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure dunkle, schwach metallglänzende Kryställchen ab, die in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind und von Eisenchlorid zu einem violetten Säurefarbstoff oxydiert werden; der gleiche Farbstoff scheint beim Durchleiten von Luft durch die ammoniakalische Lösung der Säure zu entstehen, wobei sich die Flüssigkeit grün, dann rotviolett färbt (G.). Durch Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser wird 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) erhalten (G.). Bildet beim Erhitzen mit „p-Amino-dimethyl-anilinthiosulfonsäure" (Bd. XIII, S. 557) unter Glycerinzusatz auf 130—140° einen blauen Thiazinfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 95738; *C.* **1898** I, 870). — Ammoniumsalz. Rote Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (G.). — Natriumsalz. Goldglänzende gelbe Blättchen (G.). — $Ba(C_{10}H_7O_4N_2S)_2$. Rote Blättchen (G.).

3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{11}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_4(:O)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Anilinsalz entsteht durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) mit Anilin in wäßriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung (GAESS, *B.* **32**, 238). — $Ba(C_{16}H_{10}O_5NS)_2$. Feurigrot. — Anilinsalz $C_{16}H_{11}O_5NS + C_6H_7N$. Feurigrote sechsseitige Blättchen (aus sehr verd. Ammoniak).

3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_9O_6NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(:O)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Eisenchlorid oder salpetriger Säure auf 2.4-Bis-acet-amino-1-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (S. 838 (GAESS, *B.*) **32**, 236). — Geht beim Kochen mit Soda oder verd. Schwefelsäure in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) über. Kocht man das Natriumsalz mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung, so entsteht das o-Phenylendiaminsalz der 3-Amino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6). — $NaC_{12}H_8O_6NS + 3H_2O$. Gelbrote Nadeln, die bei ca. 160° wasserfrei werden, leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{12}H_8O_6NS)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_9O_6NS + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen.

3 oder 2-Chlor-2 oder 3-anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{10}O_5NClS$, Formel I oder II. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 Mol.-Gew. Anilin in eine heiße wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 334); das gebildete Natriumsalz fällt man mit Bariumchlorid und zerlegt das Bariumsalz durch

I. $HO_3S\cdot C_{10}H_3(:O)_2(\cdot NH\cdot C_6H_5)(\cdot Cl)$ II. $HO_3S\cdot C_{10}H_3(:O)_2(\cdot Cl)(\cdot NH\cdot C_6H_5)$

Schwefelsäure (CLAUS, VAN DER CLOET, *J. pr.* [2] **37**, 190). — Dunkelrote Blättchen. F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt Seide und Wolle rot. — $AgC_{16}H_9O_5NClS + Ag_2SO_4$. Roter krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{16}H_9O_5NClS)_2$. Carminroter krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser.

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ (Bd. VII, S. 781).

Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335).

5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) und Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Suspension des Kaliumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) mit wäßr. Schwefelnatriumlösung und 30%iger Natronlauge (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71). — Löslich in Wasser mit orangebrauner Farbe (R. E. SCH.). — Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung läßt sich mit Phenolen oder Aminen kuppeln

[Formel: Anthrachinon mit SO_3H und H_2N]

(R. E. SCH.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 161151; *C.* **1905** II, 187. Wird durch Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 160—170° in 5-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 272) übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 148875; *C.* **1904** I, 556). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66 Bé) in Gegenwart von Quecksilberoxyd auf 190—200° entsteht 1-Amino-anthrachinon (S. 177) (B. & Co., D. R. P. 160104; *C.* **1905** I, 1447). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefel, Schwefelnatrium und 20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck im Wasserbade entsteht die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4383) (B. & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69). Beim Erhitzen mit Methylaminlösung entsteht 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon (S. 205) (R. E. SCH.). Beim Kochen mit Natronlauge und Methyläthylketon entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3381) (B. & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863). — Natriumsalz. Rotbraune, flache Krystalle (R. E. SCH.).

5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) durch Erwärmen mit verdünnter wäßriger Methylaminlösung auf 50—70° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 72; BAYER & Co., D. R. P. 164293; *C.* **1905** II, 1700). Beim Erhitzen von 30 kg des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit 400 l 5%iger wäßriger Methylaminlösung im Autoklaven auf 150°, neben wenig 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 205) (B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652; vgl. R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 70). Durch Erwärmen von 10 kg des Kaliumsalzes der 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit 15 kg 10%iger wäßriger Methylaminlösung auf 120—130°, neben wenig 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). — Löst sich in Wasser blaustichig rot, in Eisessig rot, in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, in rauchender Schwefelsäure (45% SO_3) rot (B. & Co., D. R. P. 164293). — Beim Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 150—160° entsteht 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 164293). — Kaliumsalz. Violettbraune Nadeln (B. & Co., D. R. P. 181722).

5-Acetylmethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Acetylmethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{13}O_6NS = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 199713; *C.* **1908** II, 363). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht die Methylanthrapyridonsulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3381).

6.8-Dibrom-5-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5), $C_{14}H_7O_5NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt zu einer auf 60° erwärmten wäßrigen Suspension von 10 kg des Natriumsalzes der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) langsam 15 kg Brom fließen und erhitzt schließlich die Mischung auf 80—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 183395; *C.* **1907** II, 766). — Rotes Pulver. Die Lösung in Wasser ist gelbstichiger als die der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5); die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb, wird beim Erwärmen mit Borsäure rot und zeigt dann eine schwache Fluorescenz (H. F., D. R. P. 183395). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit der 10-fachen Menge wäßriger 10%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupferpulver entsteht 2-Brom-1-amino-4-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 865) (H. F., D. R. P. 205214; *C.* **1909** I, 484). Überführung in wasserlösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Anilin bezw. p-Toluidin und nachfolgende Sulfurierung der Reaktionsprodukte: H. F., D. R. P. 183395.

8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) mit Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Suspension des Kaliumsalzes der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 337) mit wäßr. Schwefelnatriumlösung und 30%iger Natronlauge (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 71). — Löst sich in Wasser mit orangebrauner Farbe (R. E. SCH.). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung läßt sich

mit Phenolen und Aminen kuppeln (R. E. SCH.). Beim Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 160—170° wird 8-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 273) gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 148875; *C.* **1904** I, 556). Beim Erhitzen mit Methylaminlösung entsteht 1-Amino-8-methylamino-anthrachinon (S. 213) (R. E. SCH.). — Natriumsalz. Krystallinisch (R. E. SCH.).

8-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{15}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 337) durch Erwärmen mit verdünnter wäßriger Methylaminlösung auf 50—70° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 72; BAYER & Co., D. R. P. 164293; *C.* **1905** II, 1700). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) und wäßr. Methylaminlösung bei 150° (B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* **1907** I, 1652). — Löst sich in Wasser blaustichig rot, in Eisessig rot, in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, in rauchender Schwefelsäure (45% SO_3) rotviolett (B. & Co., D. R. P. 164293). — Läßt sich durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 150—160° in 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 213) überführen (B. & Co., D. R. P. 164293).

5.7-Dibrom-8-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{14}H_7O_5NBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt zu einer auf 60° erhitzten wäßrigen Suspension von 10 kg des Natriumsalzes der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) langsam 15 kg Brom fließen und erhitzt schließlich kurze Zeit auf 80—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 183395; *C.* **1907** II, 766). — Rotes Pulver. Die Lösung in Wasser ist rot. — Überführung in wasserlösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Anilin bezw. p-Toluidin und nachfolgende Sulfurierung der Reaktionsprodukte: H. F., D. R. P. 183395.

H_2N SO_3H Br CO CO Br

5.8-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt Leukochinizarin-α-sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprodukt in heißem Wasser, filtriert, salzt die Lösung aus und zerlegt das ausgeschiedene Farbsalz durch überschüssige Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). — Blaue Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, schwer in kaltem Wasser; Zusatz von Alkalien zur heißen wäßrigen Lösung läßt die Lösungsfarbe etwas blauer werden; durch überschüssige Mineralsäuren schlägt die Färbung nach Braungelb um, und es tritt Ausscheidung der Farbstoffsäure ein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kalt fast farblos; beim Erwärmen wird sie weinrot, nach dem Erkalten wieder schwach braungelb.

H_2N SO_3H CO CO H_2N

5.8-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1.4-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{14}O_5N_2S = (CH_3\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Leukochinizarin-α-sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) mit wäßr. Methylaminlösung auf 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 205096; *C.* **1909** I, 483). Man reduziert 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 871) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ und Alkali zu der entsprechenden Leukoverbindung $C_{14}H_{11}O_6NS$ (S. 870) und behandelt diese mit wäßr. Methylaminlösung bei 100° (Höchster Farbw., D.R.P. 205551; *C.* **1909** I, 967).

5.8-Bis-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1.4-Bis-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{18}H_{18}O_5N_2S = (C_2H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Leukochinizarin-α-sulfonsäure mit wäßr. Äthylaminlösung auf 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 205096; *C.* **1909** I, 483). — Braunrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Kaliumsalz. Blaue Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe.

6-Brom-5-amino-8-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2-Brom-1-amino-4-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_5N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 20 Tln. des Natriumsalzes der 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 864) mit der 10-fachen Menge wäßriger 10%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 205214; *C.* **1909** I, 484). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. — Natriumsalz. Blaues Pulver; ziemlich leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe.

$C_2H_5\cdot HN$ SO_3H CO Br CO H_2N

Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337).

3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)[1], **2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3)** $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sulfurieren von 2-Amino-anthrachinon (S. 191) mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 138134; *C.* **1903** I, 209). — Orangegelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol mit gelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. A. S. F., D.R.P. 138134). — Gibt mit sauren Oxydationsmitteln einen roten Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D.R.P. 211383; *C.* **1909** II, 395). Durch Verschmelzen mit Alkali und nachfolgende Oxydation mit Luft entsteht Indanthren (Syst. No. 3632), bei Einhaltung einer Temperatur von 150—175° eine Sulfonsäure des Indanthrens (B. A. S. F., D.R.P. 129845, 129846; *C.* **1902** I, 839). Einw. von Halogenen auf 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2): B. A. S. F., D. R. P. 138134. Beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht die Benzanthron-chinolin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3381) (B. A. S. F., D.R.P. 171939; *C.* **1906** II, 573). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 161151; *C.* **1905** II, 187.

CO · SO₃H · NH₂ · CO

· SO₃H · CO · N

5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6), „α-Aminoanthrachinonsulfonsäure" $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *C.* **1903** II, 1037; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 Anm. 1. — *B.* Man trägt in eine mäßig konzentrierte Lösung des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) Natriumamalgam ein, neutralisiert dann mit Essigsäure und dampft ein; aus dem Rückstande entfernt man durch absol. Alkohol das hierin leicht lösliche Natriumacetat und zerlegt das ungelöste Sulfonsäuresalz durch verd. Mineralsäuren (CLAUS, *B.* **15**, 1519). Entsteht ferner aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit Schwefelalkalien (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* **1900** II, 1143). Aus 1-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2202) in wäßr. Suspension und Ammoniumcarbonat (WACKER, *B.* **35**, 2598). Durch Verkochen der aus 1-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) mit primären Aminen entstehenden Diazoaminoverbindungen (W.). — Graues Pulver, das beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird; ist im trocknen Zustande bronzefarben (CL.). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht (CL.). Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (CL.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Wasser; ziemlich löslich in verdünnten Mineralsäuren (CL.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht glatt Phthalsäure-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 406) (H. F.). Zur Chlorierung und Bromierung vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* **1900** II, 1143; über die Einw. von aromatischen Aminen und von Sulfonsäuren aromatischer Amine auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. A. S. F., D.R.P. 119362, 128753; *C.* **1901** I, 867; **1902** I, 550. 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) gibt in saurer Lösung mit Natriumnitrit die entsprechende Diazoanthrachinon-sulfonsäure (Syst. No. 2202) (W., *B.* **35**, 2598; vgl. LIFSCHÜTZ, *B.* **17**, 900; FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1050). Liefert mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 30—35° 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) (BAYER & Co., D. R. P. 155440; *C.* **1904** II, 1356). Durch Behandeln in verdünnter wäßriger, neutraler oder schwach saurer Lösung mit Benzylchlorid bei 80—90° entsteht ein blauer benzylierter Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 115857; *C.* **1900** II, 1190). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 161151; *C.* **1905** II, 187. — $NaC_{14}H_8O_5NS + 1^1/_2 H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (CL.). — $Cu(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 7^1/_2 H_2O$. Gelbe und rote Nadeln (CL.). — $Ca(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 5 H_2O$. Rote Nadeln (CL.). — $Ba(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Rote Nadeln (CL.). — $Pb(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Rote Nadeln (CL.).

CO · SO₃H · CO · H₂N

5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) mit wäßr. Methylaminlösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Farblose Blättchen. Die Lösung in Wasser ist violettrot, in Eisessig blaurot; die Lösung in rauchender

---

[1]) Zur Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* **1912** II, 1996 und Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 277393; *C.* **1914** II, 598.

Salzsäure ist farblos und wird beim Verdünnen violettrot. — Natriumsalz. Bronzeglänzende Nadeln.

5-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit wäßr. Dimethylaminlösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372). — Farblose Blättchen. Unlöslich in Chloroform, schwer in Eisessig; farblos in verd. Salzsäure. — Natriumsalz. Violette Nadeln.

5-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{13}O_5NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit wäßr. Äthylaminlösung auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* **1903** II, 750). — Ist der entsprechenden Methylaminverbindung sehr ähnlich. Die Lösung in Wasser ist violettrot. Wenig löslich in Eisessig. Ist in rauchender Salzsäure schwer löslich, die Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser violettrot. — Hydrochlorid. Farblos.

5-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluidin (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* **1900** II, 464). — Violettbraunes Pulver. In Wasser mit rötlichvioletter Farbe löslich (B. A. S. F., D. R. P. 113011). — Zur Chlorierung und Bromierung vgl. BAYER & Co., D. R. P. 138780; *C.* **1903** I, 548; über die Einw. von primären aromatischen Aminen auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 140222; *C.* **1903** I, 859.

8-Brom-5-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_{10}O_5NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 866) mit 20 Tln. 10%iger Salzsäure und 0,55 Tln. Brom auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* **1905** II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist rot. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist wenig gefärbt, in rauchender Schwefelsäure (von 40% SO_3) gelb.

Br; CO; CO; SO_3H; $CH_3 \cdot NH$

8-Nitro-5-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Salpetersäure (24° Bé) bei höchstens 45° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Die Lösungen in Eisessig und in Pyridin sind gelbrot.

O_2N; CO; CO; SO_3H; $CH_3 \cdot NH$

8-Nitro-5-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{12}O_7N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Salpetersäure (24° Bé) bei höchstens 45° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* **1905** I, 310). — Braune Krystalle. Die Lösungen in Eisessig und in Pyridin sind rot.

6-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 342) mit 7%igem wäßr. Ammoniak auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 135634; *C.* **1902** II, 1232). — Schwach rötliches Pulver. Schwer löslich in angesäuertem Wasser. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun, die Lösung in Schwefelsäure gelbbraun.

H_2N; CO; CO; SO_3H

7-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 342) mit 27%igem Ammoniak im Druckrohr auf 180° (KAUFLER, *A.* **351**, 158; vgl. BOURCART, *B.* **12**, 1419; *Bl.* [2] **33**, 264). — Hellgelbe Krystalle mit 1 H_2O. Verliert im Vakuum bei 70° das Krystallwasser (K.). Leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe (K.). — $Ba(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 2H_2O$. Dunkelrote Blättchen (K.).

H_2N; CO; CO; SO_3H

Acetylderivat $C_{16}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (s. o.) mit Essigsäure-

anhydrid und Natriumacetat (KAUFLER, *A.* **351**, 159). — $NaC_{16}H_{10}O_6NS + 2^1/_2 H_2O$. Orangerote Blättchen. Löslich in Wasser mit roter Farbe.

8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7), „*β*-Aminoanthrachinon-sulfonsäure" $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *C.* **1903** II, 1038; R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69 Anm. 1. — *B.* Beim Behandeln des Bleisalzes der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 340) mit Schwefelwasserstoff (CLAUS, *B.* **15**, 1520; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* **1900** II, 1143). — Rotes Pulver; enthält, im Exsiccator getrocknet, noch 1 H_2O; wird bei 120° wasserfrei, schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther (CL.). Zur Chlorierung und Bromierung vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* **1900** II, 1143; über die freie Einw. von aromatischen Aminen und von Sulfonsäuren aromatischer Amine auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. A. S. F., D. R. P. 119362; 128753; *C.* **1901** I, 867; **1902** I, 550. — Die Salze sind in Wasser äußerst löslich (CL.). — $Ba(C_{14}H_8O_5NS)_2$. Amorph (CL.).

H_2N, CO, CO, SO_3H

8-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{20}H_{13}O_5NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* **1900** II, 464). — Violettes Pulver. In Wasser mit violetter Farbe löslich (B. A. S. F., D. R. P. 113011). — Überführung in Farbstoffe durch Behandlung mit Brom in wäßr. Lösung und Erhitzen der erhaltenen Bromderivate mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven: B. A. S. F., D. R. P. 121121; *C.* **1901** I, 1396. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht ein in Wasser mit gelblichoranger Farbe lösliches Nitroderivat (B. A. S. F., D. R. P. 121155; *C.* **1901** II, 76).

8-o-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-o-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{21}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit o-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* **1900** II, 464). — Violettbraunes Pulver. In Wasser mit violettroter Farbe löslich.

8-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{21}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* **1900** II, 464). — Braunviolettes krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser mit violetter Farbe (B. A. S. F.). — Zur Chlorierung und Bromierung vgl. BAYER & Co., D. R. P. 138780; *C.* **1903** I, 548; über die Einw. von primären aromatischen Aminen auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 140222; *C.* **1903** I, 859.

8-*α*-Naphthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-*α*-Naphthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{24}H_{15}O_5NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit *α*-Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* **1900** II, 464). — Braunes Pulver. In Wasser mit brauner Farbe löslich.

8-Amino-5-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{16}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). — Löst sich in Anilin mit grünstichig blauer, in Pyridin mit blauer, in kalter konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

H_2N, CO, CO, SO_3H, NH, $C_6H_4 \cdot CH_3$

5-Amino-8-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{16}O_5N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). — Löst sich in Anilin mit grünstichig blauer, in Pyridin mit blauer, in kalter konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

5-Methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{22}H_{18}O_5N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(CH_3 \cdot NH)C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt 10 Tle. 8-Brom-5-methylamino-anthrachinon-

sulfonsäure-(2) (S. 867) mit 50 Tln. p-Toluidin, 5 Tln. Soda und 50 Tln. Wasser auf 80—100°, bis die Farbe der Mischung rein grünblau geworden ist, und isoliert dann den Farbstoff durch Ansäuern (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* **1905** II, 92). Beim Erhitzen von 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure auf 120—125° (BAYER & Co., D. R. P. 165140; *C.* **1905** II, 1763). — Krystalle (aus Anilin). Die Lösung in heißem Wasser ist grünblau, in konz. Schwefelsäure blau, in Eisessig und Pyridin grünblau (B. & Co., D. R. P. 165140).

5.8-Di-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Chinizaringrünsulfonsäure $C_{28}H_{22}O_5N_2S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 10 kg Chinizarin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 357) mit 100 kg p-Toluidin und 10 kg Borsäure auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 313). Man erhitzt dieselben Stoffe unter Zusatz von 10 kg Zinnchlorür auf 80—120° und oxydiert die Schmelze mit Luft (B. & Co., D. R. P. 95625; *Frdl.* **5**, 294; *C.* **1898** I, 869). Man erhitzt 10 kg des Kaliumsalzes der 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit 100 kg p-Toluidin, 10 kg Zinnchlorür und 8 kg Borsäure auf 100—120°; die Schmelze färbt sich grün; wenn sich die Farbe der Schmelze nicht mehr ändert, kühlt man auf 50—60° ab, trägt in verd. Salzsäure ein und kocht (B. & Co., D. R. P. 101919; *C.* **1899** I, 1173). Auf analoge Weise aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 871) (B. & Co., D. R. P. 105634; *C.* **1900** I, 381). — Krystalle (aus Eisessig). In Wasser leicht löslich mit grüner Farbe, in verd. Säuren schwer löslich (B. & Co., D. R. P. 86539).

S. Amino-oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_2$.

4-Dimethylamino-2-oxy-benzophenon-sulfonsäure-(x') $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man führt 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dioxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 820) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in 3.6-Bis-dimethyl-

I. $C_6H_4\cdot SO_3H$; CH; O; $(CH_3)_2N\cdot$; $\cdot N(CH_3)_2$

II. $C_6H_4\cdot SO_2\cdot O$; C; O; $(CH_3)_2N\cdot$; $=N(CH_3)_2$

amino-9-sulfophenyl-xanthen (Formel I, Syst. No. 2650) über, oxydiert dieses mit Eisenchlorid oder Nitrit zum entsprechenden Farbstoff (Formel II, Syst. No. 2650) (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 253, 255; LIEBERMANN, GLAWE, *B.* **37**, 208) und erwärmt letzteren mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (L., G.). — $KC_{15}H_{14}O_5NS$. Fast farblose Blättchen.

b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2$.

{[2-Amino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton}-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{15}O_5NS = H_2N\cdot C_{17}H_9O(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von [2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (S. 243) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4339). — Gelbe Kryställchen (aus Wasser). — Läßt sich durch Diazotieren und Erwärmen der Diazoniumlösung in ein Xanthonderivat überführen.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$.

4-Amino-1.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(5) oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(8) bezw. 4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracen-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_{11}O_6NS$ =

[Strukturformeln: $HO_3S \cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle C_6H_2(OH)(NH_2)$ oder $HO_3S \cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle C_6H_2(NH_2)(OH)$ bezw. Anthracen mit OH, OH, HO_3S, OH, NH_2]

B. Durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ auf die Suspension von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 871) in Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 205551, 207668; *C.* **1909** I, 967, 1287). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung in Wasser und in konz. Schwefelsäure ist gelb; die wäßr. Lösung wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge blau unter Bildung von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (H. F., D. R. P. 205551, 207668). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Leukochinizarin-α-sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) (H. F., D. R. P. 207668). Beim Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 100° wird 5.8-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 865) erhalten (H. F., D. R. P. 205551).

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 338).

4-Anilino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{20}H_{13}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit Anilin und Essigsäure längere Zeit auf dem Wasserbade (Bayer & Co., D. R. P. 127438; *C.* **1902** I, 339). — Schwer löslich in Wasser mit rötlichblauer Farbe; löslich in Alkohol mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, bei Gegenwart von Borsäure mit grüner Farbe.

[Strukturformel: $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(SO_3H)(NH \cdot C_6H_5)$]

4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{21}H_{15}O_6NS$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt 10 kg des Natriumsalzes der 1-Oxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 352) mit 20 kg salzsaurem p-Toluidin und 80 kg p-Toluidin auf 120—130°, bis die blaue Farbe einer in Pyridin gelösten Probe konstant bleibt (Bayer & Co., D. R. P. 142154; *C.* **1903** II, 83). Man erhitzt das Kaliumsalz der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit p-Toluidin und 50%iger Essigsäure 2—3 Tage auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 127438; *C.* **1902** I, 339). — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol; beide Lösungen sind blau; schwer löslich in verd. Natronlauge mit blaugrüner Farbe (B. & Co., D. R. P. 127438).

4-α-Naphthylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{24}H_{15}O_6NS$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(NH \cdot C_{10}H_7)(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit α-Naphthylamin und Essigsäure (Bayer & Co., D. R. P. 127438; *C.* **1902** I, 339). — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beide Lösungen sowie die in konz. Schwefelsäure sind blau; letztere Lösung wird durch Zusatz von Borsäure grün.

5.8-Di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{28}H_{22}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.8-Di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon (S. 275) durch rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) in Gegenwart von Borsäure bei 30—40° (Bayer & Co., D. R. P. 170113; *C.* **1906** I, 1723). — In konz. Schwefelsäure violettblau löslich. — Natriumsalz. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in verd. Essigsäure.

[Strukturformel: $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot SO_3H$]

4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3?) $C_{15}H_{11}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und Borsäure auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 164727; *C.* **1905** II, 1703). — Die Lösung in Wasser ist violett; die Färbung schlägt auf Zusatz von Alkali in Blau um. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Borsäure keinen Farbumschlag.

3-Diäthylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4?) $C_{18}H_{17}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 630) mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) auf etwa 100°, gießt das Reaktionsprodukt auf Eis und fällt aus der verd. Lösung durch Kochsalz das sulfonierte Diäthylaminooxyanthrachinon aus (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 209; Soc. St. Denis, D. R. P. 112913; *C.* **1900** II, 655). — Kupferglänzende Nädelchen (aus konzentriert wäßriger Lösung durch Alkohol). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Wasser (H., G.). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali 2-Diäthylamino-1.4(?)-dioxy-anthrachinon (S. 288) (H., G.). Aus der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung fallen auf Zusatz von $BaCl_2$-, $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösung die betreffenden Salze aus (H., G.). — $Ca(C_{18}H_{16}O_6NS)_2$. Kupferglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (H., G.). — $Ba(C_{18}H_{16}O_6NS)_2$. Schwarze metallischglänzende Nadeln oder Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (H., G.).

4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) durch aufeinander folgendes Nitrieren, Reduzieren und Abspalten der Methylgruppe (Höchster Farbw., D. R. P. 205551, 207668; *C.* **1909** I, 967, 1287). — Läßt sich durch Behandlung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Natronlauge zur entsprechenden Leukoverbindung (S. 870) reduzieren.

4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 340) und Schwefelsesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 105634; *C.* **1900** I, 381). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure 4-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190; vgl. B. & Co., D. R. P. 105634).

4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) und Schwefelsesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 101919; *C.* **1899** I, 1137). Aus 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 866) und rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 30—35° (B. & Co., D. R. P. 155440; *C.* **1904** II, 1356). Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) und rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) in Gegenwart von Borsäure bei 110—120° (B. & Co., D. R. P. 161035; *C.* **1905** II, 283). Durch Erwärmen von 1-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1939) mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (WACKER, *B.* **35**, 668). Beim Erwärmen der aus diazotierter 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Hydroxylamin darstellbaren Verbindung $HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot NH\cdot OH$ (Syst. No. 2242) mit konz. Schwefelsäure (W., *B.* **35**, 2600). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 125666; *C.* **1901** II, 1190). — $KC_{14}H_8O_6NS$ (W., *B.* **35**, 668).

4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{15}H_{11}O_6NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 866) und rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 30° (BAYER & Co., D. R. P. 155440; *C.* **1904** II, 1356). — Die Lösung in Wasser ist violett und wird auf Zusatz von Alkali blau; löst sich

in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, auf Zusatz von Borsäure färbt sich die gelbe Lösung rot und zeigt eine rotbraune Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 155440). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure auf 120—125° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 165140; *C.* **1905** II, 1763).

4 - Methylamino - 1 - oxy - anthrachinon - sulfonsäure - (8) $C_{15}H_{11}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 20 Tln. 5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 864) mit 400 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und 10 Tln. Borsäure auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 164727; *C.* **1905** II, 1703). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie schlägt nach Borsäurezusatz nach Rot um.

[Formel: HO_3S, OH, CO, CO, $NH \cdot CH_3$]

2 - Amino - 1 - oxy - anthrachinon - sulfonsäure - (x) $C_{14}H_9O_6NS = H_2N \cdot C_{14}H_5O_2(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 267) mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 183). — Metallisch grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Äther; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Sehr beständig. — Geht beim Behandeln mit Äthylnitrit in eine 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure über.

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 342).

1-Amino-2-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon (S. 275) mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 182). — Ziegelrote Krystalldrusen (aus Alkohol). Unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. — Liefert mit Äthylnitrit 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 352).

[Formel: NH_2, CO, OH, CO, SO_3H]

3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.2 - Dioxy - anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 439).

4 - Amino - 1.2 - dioxy - anthrachinon - sulfonsäure - (3), 4-Amino-alizarin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_7NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 293. — *B.* Man erwärmt 4-Amino-alizarin (S. 286) mit der 10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (20—40% SO_3) auf 100—120°, gießt nach beendeter Sulfurierung in Wasser oder auf Eis, filtriert den dabei erhaltenen Niederschlag ab und kocht ihn mit Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 82938; *Frdl.* **4**, 329; SCH., E., *J. pr.* [2] **74**, 291). — Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser (SCH., E.). — Läßt sich durch Salpetersäure zu Phthalsäure oxydieren (SCH., E.). — Silbersalz. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (SCH., E.). — Calciumsalz. Blauviolett. Leicht löslich in Säuren (SCH., E.). — $Ba(C_{14}H_8O_7NS)_2$. Dunkelviolette Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in warmem Wasser (SCH., E.).

[Formel: OH, CO, OH, CO, SO_3H, NH_2]

3 - Amino - 1.2 - dioxy - anthrachinon - sulfonsäure - (6), 3 - Amino - alizarin - sulfonsäure - (6) $C_{14}H_9O_7NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 356) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 50164; *Frdl.* **2**, 119). — Braungelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in verd. Säuren.

[Formel: OH, CO, OH, HO_3S, CO, NH_2]

3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_9O_7NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 356) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* **2**, 121). — Rotgelber krystallinischer Niederschlag.

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 448).

4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{14}H_9O_7NS$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Purpurin-sulfonsäure-(6 oder 7) (Bd. XI, S. 362) mit 25%igem Ammoniak unter Druck auf 120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158150; *C.* **1905** I, 575; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 285310; *C.* **1915** II, 251). — Braunviolett. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge violett, auf Zusatz von Soda hellrot wird; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (B. A. S. F.).

3. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.5-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 453).

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.8-Diamino-anthrarufin (S. 289) mit rauchender Schwefelsäure, eventuell unter Beigabe von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 117892; *C.* **1901** I, 487). Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358) mit Natriumsulfid auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Man reduziert 20 kg 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6), suspendiert in 200 kg Salzsäure (15° Bé), durch eine Lösung von 100 kg Zinnchlorür in 200 kg Salzsäure bei 90—100° und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge durch Luft (B. & Co., D. R. P. 108578; *C.* **1900** I, 1178) oder in konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf 60—70° (B. & Co., D. R. P. 110880; *C.* **1900** II, 546). Man reduziert 10 kg 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (S. 874), gelöst in 1000 l heißem Wasser und 50 kg Eisessig, mit 10 kg Zinkstaub und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge mit Luft (B. & Co., D. R. P. 108578, 110880). Man erwärmt 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit Natriumsulfid auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Entsteht ferner aus 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Mitteln (B. & Co., D. R. P. 190476; *C.* **1907** II, 2010). — Dunkles Pulver. Nimmt beim Reiben Metallglanz an; fast unlöslich in angesäuertem Wasser, mehr löslich in siedendem reinem Wasser, unlöslich in Eisessig, Alkohol und Nitrobenzol, leicht löslich in Pyridin, namentlich bei Gegenwart von wenig Wasser, und in heißem Anilin; löslich in Ammoniak und Natronlauge mit rein grünblauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure violettblau mit roter Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 117892). — Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfit in Gegenwart von Salzsäure: B. & Co., D. R. P. 112115; *C.* **1900** II, 652. — Findet unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol SE als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 858).

4.8-Diamino-1.5-dimethoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_7N_2S = (CH_3 \cdot O)(H_2N)C_6H_2(CO)_2C_6H(NH_2)(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 456) durch Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 152013; *C.* **1904** II, 378). — Natriumsalz. Löslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak mit violetter Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2).

6-Brom-4.8-diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 6-Brom-4.8-diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_9O_7N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Brom-4.8-dinitro-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 358) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Schwefelnatrium

(BAYER & Co., D. R. P. 114200; *C.* **1900** II, 930). — Schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung in Alkali ist blau bis blaugrün, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

4.8 - Diamino - 1.5 - dioxy - anthrachinon - disulfonsäure-(2.6), 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 103395; *C.* **1899** II, 549). Aus 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung, Verdünnen der Lösung mit Wasser und nochmaliges Erhitzen nach Zusatz von Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 163647; *C.* **1905** II, 1761). Aus 4.8-Dibrom-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358) und wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 30—40° (B. & Co., D. R. P. 195139; *C.* **1908** I, 1229). Man löst 5 kg des Natriumsalzes der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358) in 250 l heißem Wasser und gibt zu der auf 30° abgekühlten Lösung eine Lösung von 14 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l rauchender Salzsäure (33% HCl) (B. & Co., D. R. P. 96364; *C.* **1898** I, 1255). Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Einw. von Schwefelsesquioxyd (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt) bei 50—80°; man gießt die Schmelze in Wasser und salzt aus (B. & Co., D. R. P. 108362; *C.* **1900** I, 1181; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 113724; *C.* **1900** II, 831). Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Einw. von Schwefelsesquioxyd (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Borsäure bei 30—50° und Eingießen in Wasser (B. & Co., D. R. P. 115858; *C.* **1901** I, 923). Neben einem grünen Farbstoff aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) und Natriumthiosulfat (B. & Co., D. R. P. 178840; *C.* **1907** I, 597). Durch elektrolytische Reduktion der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) in verd. Schwefelsäure bei 80—90° (B. & Co., D. R. P. 105501; *C.* **1900** I, 78). — Nadeln. Löst sich leicht in reinem Wasser mit rein blauer Farbe und wird durch Zusatz von Säure wieder ausgefällt; unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig; die Lösung in verd. Natronlauge ist grünstichig blau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb, wird auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt nun ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum (B. & Co., D. R. P. 96364). — Bei der Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen entsteht 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (S. 873) (B. & Co., D. R. P. 190476; *C.* **1907** II, 2010). Gibt mit stark alkal. Reduktionsmitteln (Schwefelalkalien) in der Wärme 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Läßt sich durch Abspaltung beider Sulfogruppen in 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon (S. 289) überführen (B. & Co., D. R. P. 96364). Benzylierung: B. & Co., D. R. P. 115857; *C.* **1900** II, 1190. Findet unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol B als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 858).

4. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 458).

4.5 - Diamino - 1.8 - dioxy - anthrachinon - sulfonsäure-(2), 4.5-Diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 4.5-Diamino-chrysazin (S. 291) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) bei 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 117893; *C.* **1901** I, 550). Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 360) oder aus 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (S. 875) durch stark alkal. Reduktionsmittel (Schwefelalkalien) in der Wärme (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Man reduziert 20 kg 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7), suspendiert in 200 kg Salzsäure (15° Bé), durch eine Lösung von 100 kg Zinnchlorür in 200 kg Salzsäure bei 90—100° und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge durch Luft (B. & Co., D. R. P. 108578; *C.* **1900** I, 1178) oder in Wasser durch Eisenchlorid (B. & Co., D. R. P. 110880; *C.* **1900** II, 546). Man reduziert 10 kg 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7), gelöst in 1000 l heißem Wasser und 50 kg Eisessig, mit 10 kg Zinkstaub und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge mit Luft (B. & Co., D. R. P. 108578). Aus 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen (B. & Co., D. R. P. 190476; *C.* **1907** II, 2010). — Fast unlöslich in angesäuertem, schwer löslich in reinem Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure violettrot mit braunroter Fluorescenz; löst sich in verd. Alkalien mit rein blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 117893).

7-Brom-4.5-diamino-1.8-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 7-Brom-4.5-diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_9O_7N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Brom-4.5-dinitro-chrysazin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 359) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Schwefelnatriumlösung bei 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 114200; *C.* **1900** II, 930). — Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe.

HO OH
Br· CO ·SO_3H
CO
H_2N NH_2

4.5-Diamino-1.8-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dinitro-chrysazin (Bd. VIII, S. 460) mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 103395; *C.* **1899** II, 549). Bei der Reduktion von 5 kg des Kaliumsalzes der 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 360), gelöst in 250 l Wasser, mit einer Lösung von 12 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 100136; *C.* **1899** I, 655). Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Einw. von Schwefelsesquioxyd (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt) bei 50° bis 80°; man gießt die Schmelze in Wasser und salzt aus (B. & Co., D. R. P. 108362; *C.* **1900** I, 1181; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 113724; *C.* **1900** II, 831). Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Behandlung mit Schwefelsesquioxyd (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Borsäure bei 30—50° und Eingießen der grünblauen Schmelze in Wasser (B. & Co., D. R. P. 115858; *C.* **1901** I, 923). Durch elektrolytische Reduktion der 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) in verd. Schwefelsäure bei 80—90° (B. & Co., D. R. P. 105501; *C.* **1900** I, 78). Man führt 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Behandlung mit Brom in 2.7-Dibrom-4.5-dinitro-chrysazin über, erhitzt dieses mit Natriumdisulfitlösung und erhitzt schließlich mit Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 163647; *C.* **1905** II, 1762; vgl. B. & Co., D. R. P. 102532; *C.* **1899** I, 1232). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in reinem Wasser mit rein blauer Farbe; leicht löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung in Alkalien ist rein grünblau (B. & Co., D. R. P. 100136). — Bei der Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen entsteht 4.5-Diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) (S. 874) (B. & Co., D. R. P. 190476; *C.* **1907** II, 2010). Gibt mit stark alkal. Reduktionsmitteln (Schwefelalkalien) in der Wärme 4.5-Diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* **1901** I, 807). Benzylierung: B. & Co., D. R. P. 115857; *C.* **1900** II, 1190.

HO OH
HO_3S· CO ·SO_3H
CO
H_2N NH_2

5. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4$ $= HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 463).

1.5-Diamino-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), 1.5-Diamino-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7)[1] $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1.5-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) [Bd. XI, S. 360 noch als x.x-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) aufgeführt] in verd. Schwefelsäure mit Zinnchlorürlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 99611; *C.* **1899** I, 399). — Liefert bei der Oxydation mit Peroxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) [Bd. XI, S. 365 noch als 2.6.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) aufgeführt] (H. F., D. R. P. 104244; *C.* **1899** II, 923). — Saures Kaliumsalz. Rote Nadeln. Die rote Farbe der wäßr. Lösung schlägt durch Alkalizusatz in ein intensives Blaurot um; löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarbig (H. F., D. R. P. 99611).

NH_2
HO_3S· CO ·OH
HO· CO ·SO_3H
H_2N

6. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 466).

x.x-Diamino-2.7-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?), x.x-Diamino-iso-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2 = (H_2N)_2C_{14}H_2O_2(OH)_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion der x.x-Dinitro-isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) (Bd. XI, S. 361) (Höchster Farbw., D. R. P. 99612; *Frdl.* **5**, 260). — Liefert bei der Oxydation mit Peroxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. 2.7.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?)

---

[1] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, MÜLLER, MERTZ, *Z. Ang.* **42** [1929], 173.

(Bd. XI, S. 366) (H. F., D. R. P. 104244; *C.* **1899** II, 923). — Kaliumsalz. Rote Kryställchen. Die rote Farbe der wäßr. Lösung schlägt auf Alkalizusatz in Blaurot um; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H. F., D. R. P. 99612).

7. ***Aminoderivate von Sulfonsäuren von Dioxy-anthrachinonen*** $C_{14}H_8O_4$ ***ungewisser Konstitution.***

5-Amino-x.x-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_9O_7NS = H_2N\cdot C_{14}H_4O_2(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das ätherartige Anhydrid (s. u.) und der Schwefelsäureester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) mit konz. Schwefelsäure auf 200°; die freie 5-Amino-x.x-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gewinnt man durch Kochen ihres Anhydrides oder Schwefelsäureesters mit überschüssigen Basen (CLAUS, *B.* **15**, 1521; CLAUS, ENGELSING, *B.* **16**, 903; LIFSCHÜTZ, *B.* **17**, 902). — Rostrotes krystallinisches Pulver mit grünlichem Metallreflex (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CL.). Äußerst löslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol mit tiefroter Farbe und daraus als Krystallmehl sich abscheidend (CL., E.). Die alkoh. Lösung fluoresciert und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder (L.). Unlöslich in Äther, Benzol usw. (CL., E.). Die Lösung in Alkalien ist blauviolett (L.). Die basischen Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze unlöslich (CL.). Die neutralen Salze der Alkalien geben rote, die basischen (durch CO_2 zerlegbaren) Salze blaue Lösungen (CL., E.).

Ätherartiges Anhydrid $C_{28}H_{16}O_{13}N_2S_2 = O[C_{14}H_4O_2(NH_2)(OH)(SO_3H)]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit 3—5 Tln. (CLAUS, ENGELSING, *B.* **16**, 903) konz. Schwefelsäure auf 200°; man behandelt das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, wobei zunächst nur der Schwefelsäureester ausgezogen wird (CLAUS, *B.* **15**, 1522). — Dunkelvioletter Niederschlag (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen; ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (CL.). Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches Salz (CL.).

4. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. ***Aminoderivate einer Sulfonsäure des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 551).

4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Diamino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1.5.9.10-Tetraoxo-4.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 344) in Schwefelsäure (66° Bé) mit Borsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 119756; *C.* **1901** I, 1027). Bei der Reduktion von 4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 365) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 73684; *Frdl.* **3**, 246; vgl. auch H. F., D. R. P. 75490; *Frdl.* **4**, 337). Durch Eingießen einer Lösung von 2.6-Dioxy-4.8.9.10-tetraoxo-1.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 367) in konz. Schwefelsäure in schweflige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfitlösung (B. & Co., D. R. P. 105567, 115002; *C.* **1900** I, 320; **1900** II, 1094). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, auf Zusatz von Borsäure violettblau mit charakteristischem Absorptionsspektrum; Lösung in Wasser violettblau, auf Zusatz von Natronlauge blau (B. & Co., D. R. P. 115002). — Bei der Oxydation mit Braunstein, Chromaten, Persulfaten, Ferrisalzen entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 366) (H. F., D. R. P. 104244; *C.* **1899** II, 923; vgl. auch H. F., D. R. P. 107238; *C.* **1900** I, 881); diese entsteht gleichfalls beim Erhitzen mit Alkalien (H. F., D. R. P. 75490; *Frdl.* **4**, 337; STOHMANN, *C.* **1903** II, 1130) oder durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Wasser (H. F., D. R. P. 104367; *C.* **1899 II**, 924).

H_2N OH
$HO\cdot$ CO $\cdot SO_3H$
$HO_3S\cdot$ CO $\cdot OH$
HO NH_2

4.8-Diamino-1(?).5(?)-dioxy-3(?).7(?)-dimethoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Diamino-anthrachryson-3(?).7(?)-dimethyläther-disulfonsäure-(2.6) $C_{16}H_{14}O_{12}N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6(OH)(O\cdot CH_3)(NH_2)(CO)_2C_6(NH_2)(O\cdot CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt Anthra-

chryson-3(?).7(?)-dimethyläther (Bd. VIII, S. 552) mit der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf ca. 100°, läßt erkalten und versetzt dann unter Kühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure in Form von Nitriersäure (Höchster Farbw., D. R. P. 139425; *C.* **1903** I, 746); die hierbei erhaltene Dinitro-anthrachryson-dimethyläther-disulfonsäure reduziert man durch Erwärmen in mineralsaurer Lösung mit Zinnchlorür oder in verdünnter alkalischer Lösung mit Natriumsulfid (H. F., D. R. P. 145237; *C.* **1903** II, 1227). — Die Alkalisalze sind dunkelblau und krystallinisch; ihre blaue wäßr. Lösung wird durch Zusatz von Alkalihydroxyd grünstichiger; die Alkalisalze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Blau übergeht (H. F., D. R. P. 145237).

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3.6.8-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4.5-Diamino-1.3.6.8-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8.9.10-Tetraoxo-4.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 344) beim Erwärmen mit Schwefelsäure (66° Bé) in Gegenwart von Borsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 119576; *C.* **1901** I, 1027). Durch Eintragen einer Lösung von 2.7-Dioxy-4.5.9.10-tetraoxo-1.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 367) in konz. Schwefelsäure in schweflige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfitlösung (BAYER & Co., D.R.P. 105567; *C.* **1900** I, 320).

HO OH
HO_3S· CO ·SO_3H
HO· CO ·OH
H_2N NH_2

T. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

1. ***Aminoderivate der Benzoesäure-o-sulfonsäure*** $C_7H_6O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. XI, S. 369).

4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 380) mit Schwefelammonium (HART, *Am.* **1**, 351; HEDRICK, *Am.* **9**, 411). Nach M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 198, 203 entsteht 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure neben anderen Verbindungen, wenn man das Kaliumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf 190—200° erhitzt, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Vakuum eindampft. — Nadeln mit 1 H_2O (M. Ho.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Äther (HA.). — Beim Behandeln des mit Wasser angerührten sauren Bariumsalzes mit nitrosen Gasen erhält man die entsprechende Diazosulfobenzoesäure (Syst. No. 2202), die beim Kochen mit Wasser 2-Sulfo-4-oxy-benzoesäure (Bd. XI, S. 414) gibt (HE.). Versuche zur Alkylierung und zur Acylierung: HE. — $Ag_2C_7H_5O_5NS$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (HE.). — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 5 H_2O$. Säulen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (HE.). $BaC_7H_5O_5NS + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HA.).

CO_2H
·SO_3H
NH_2

5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 5-Amino-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VAN DORSSEN, *R.* **29** [1910], 389. — *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) oder von N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin

CO_2H
·SO_3H
H_2N·

(S. 405) mit rauchender Schwefelsäure auf 170° neben der als Hauptprodukt entstehenden 3-Amino-4-sulfo-benzoesäure (S. 880), die auf Grund der größeren Löslichkeit ihres Bariumsalzes von der isomeren Säure getrennt werden kann (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 244). — Vierseitige Blättchen mit 1 H_2O. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich (G.). — $BaC_7H_5O_5NS + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.).

6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2)(?), 6-Amino-2-sulfo-benzoesäure(?), Anthranilsäure-sulfonsäure-(6)(?)[1], **6-Sulfo-anthranilsäure(?)**[1] $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man das Kaliumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit einer wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf 190—200° erhitzt, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Vakuum eindampft (M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 198, 203). — Nadeln mit 2 H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die verd. Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$; $\cdot SO_3H(?)$]

2. ***Aminoderivate der Benzoesäure-m-sulfonsäure*** $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. XI, S. 384).

2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 2-Amino-3-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(3)[1], **3-Sulfo-anthranilsäure**[1][2] $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Chinolin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3378) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung, neben Chinolinsäure (Syst. No. 3279) (ZÜRCHER, *B.* **21**, 181). — Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Anilin und 2-Amino-phenol. — $Ag_2C_7H_5O_5NS$. Krystalle.

[Formel: CO_2H; $\cdot NH_2$; $\cdot SO_3H$]

4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Amino-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388) und alkoh. Ammoniak bei 3-stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 160—180° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3801). — Nädelchen (aus Wasser). — $BaC_7H_5O_5NS + 2H_2O$. Krystalle.

[Formel: CO_2H; $\cdot SO_3H$; NH_2]

4-Anilino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Anilino-3-sulfo-benzoesäure, Diphenylamin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_5NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Anilinsalzes der 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388), gelöst in Glycerin, mit Anilin (P. FISCHER, *B.* **24**, 3802). — Blättchen. — $BaC_{13}H_9O_5NS + 3^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{13}H_{11}O_5NS$. Krystalldrusen.

5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Amino-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei anhaltendem Digerieren von 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 389) mit wäßr. Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* **106**, 29). — Nadeln. Löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Äther (L.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (L.). Reagiert stark sauer (L.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (L.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 62932; *Frdl.* **3**, 623.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$; $\cdot SO_3H$]

6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Amino-3-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(5)[1], **5-Sulfo-anthranilsäure**[1] $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388) und alkoh. Ammoniak bei 160—180° (P. FISCHER, *B.* **24**, 3804). — Krystallinisch. — $BaC_7H_5O_5NS + 2^1/_2H_2O$. Krystalle.

[Formel: CO_2H; $H_2N\cdot$; $\cdot SO_3H$]

6-Anilino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Anilino-3-sulfo-benzoesäure, Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{11}O_5NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388), gelöst in Glycerin, mit Anilin (P. FISCHER, *B.* **24**, 3805). — Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser (P. F.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure Acridon-

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von SUCHARDA, *C.* **1927** I, 3005.

sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3381) (SCHÖPFF, *B.* **25**, 1980). — $BaC_{13}H_9O_5NS + 5H_2O$. Blätter (P. F.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{13}H_{11}O_5NS$. Blättchen (aus Wasser) (P. F.).

6-[Carboxymethyl-amino]-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-[Carboxymethyl-amino]-3-sulfo-benzoesäure, Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) $C_9H_9O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von (nitrosierter) 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(4) (S. 726) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1862). — Die Alkalisalze zeigen in wäßr. Lösung eine blauviolette Fluorescenz. Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkalilauge entsteht Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Indigocarmin, Syst. No. 3707). — $NaC_9H_8O_7NS + 3$ oder $4H_2O$ — $KC_9H_8O_7NS$.

3. ***Aminoderivate der Benzoesäure-p-sulfonsäure*** $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. XI, S. 389).

2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(4)[1], **4-Sulfo-anthranilsäure**[1] $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 391) mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 353) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 208). Neben anderen Verbindungen durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf 190—200°, Übersättigen mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum (M. Ho., *R.* **24**, 198, 202). Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) in heißer wäßriger Lösung beim Behandeln mit heißer Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 138188; *C.* **1903** I, 371). — Krystalle mit $1H_2O$ (M. Ho.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen (M. Ho.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in Äther und Chloroform (HA.). Verdünnte Lösungen der Säure und des Bariumsalzes fluorescieren blau (HA.; M. Ho.; K. & Co.). — 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure gibt in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam Anthranilsäure (K. & Co., D. R. P. 129165; *C.* **1902** I, 1138); diese entsteht auch bei der Elektrolyse der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure in neutraler oder schwach saurer Lösung (K. & Co., D. R. P. 146716; *C.* **1903** II, 1226). Läßt sich in eine Diazoverbindung überführen, die zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendbar ist (K. & Co., D. R. P. 138188; Höchster Farbw., D. R. P. 150125; *C.* **1904** I, 1044; vgl. *Schultz, Tab.* No. 28).

CO_2H
$\cdot NH_2$
SO_3H

2-[Carboxymethyl-amino]-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-[Carboxymethyl-amino]-4-sulfo-benzoesäure, Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) $C_9H_9O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von (nitrosierter) 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(5) (S. 730) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1862). Aus 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure beim Erhitzen mit Chloressigsäure in Gegenwart von Soda (KALLE & Co., D. R. P. 143141; *C.* **1903** II, 272). Man setzt 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure mit Formaldehyd und Blausäure um und verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (K. & Co., D. R. P. 143141). — Krystalle. Die wäßr. Lösung zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz (K. & Co., D. R. P. 143141). 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) (K. & Co., D. R. P. 147228; *C.* **1903** II, 1485). Läßt sich durch Schmelzen mit Alkali unter Luftabschluß bei 220—230° und nachfolgende Oxydation an der Luft in Indigo-disulfonsäure-(6.6') (Syst. No. 3707) überführen; wird die Schmelze bei 310—340° ausgeführt, so entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (K. & Co., D. R. P. 143141). Auch durch Verschmelzen von 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure mit Natriumamid bei etwa 220° und Einleiten von Luft in die in Eiswasser eingetragene Schmelze entsteht Indigo (KALLE & Co., D. R. P. 154524; *C.* **1904** II, 968). Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkalilauge entsteht Indigo-disulfonsäure-(6.6') (V., SCH.). — $KC_9H_8O_7NS + 2H_2O$ (V., SCH.).

x-Nitro-2-amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), x-Nitro-2-amino-4-sulfo-benzoesäure, x-Nitro-anthranilsäure-sulfonsäure-(4), x-Nitro-4-sulfo-anthranilsäure $C_7H_6O_7N_2S = HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrat bei höchstens 20° (KALLE & Co., D. R. P. 152953; *C.* **1904** II, 273). — Gelbes krystallinisches Pulver. — Läßt sich diazotieren; die Diazolösung gibt mit β-Naphthol einen zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoff.

---

[1] Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 3-Amino-4-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der 5-Amino-2-sulfo-benzoesäure (S. 877) aus 3-Amino-benzoesäure (S. 383) oder N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 170° (GRIESS, *J. pr.* [2] **5**, 244). Entsteht auch bei der Reduktion von 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 392) mit Schwefelammonium (HART, *Am.* **1**, 347). — Sechsseitige Blättchen (G.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (G.; H.). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther (G.), sowie in Schwefelkohlenstoff (H.). Die wäßr. Lösung der Säure fluoresciert nicht; die Lösung des Bariumsalzes fluoresciert aber blau (H.). — Wird beim Erwärmen mit starker Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefelsäure nitriert (G.). — $BaC_7H_5O_5NS + 3H_2O$. Nadeln oder Säulen (G.).

[Formel: CO_2H, NH_2, SO_3H am Benzolring]

4. ***Aminoderivat einer Benzoesäure-sulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

5-Chlor-2-amino-benzoesäure-sulfonsäure-(x), 5-Chlor-2-amino-x-sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5NClS = HO_3S \cdot C_6H_2Cl(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-benzoesäure (S. 365) und starker Schwefelsäure (CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 113). — $BaC_7H_4O_5NClS$. Warzen.

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

α-Amino-phenylessigsäure-sulfonsäure-(3) $C_8H_9O_5NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-phenylessigsäure (S. 460) und krystallisierter rauchender Schwefelsäure bei 120° (PLÖCHL, LOË, *B.* **18**, 1182). — Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134).

3. Aminoderivat einer Sulfonsäure der β-Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

α-Amino-β-[4-sulfo-phenyl]-propionsäure, β-[4-Sulfo-phenyl]-alanin $C_9H_{11}O_5NS = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 25 g krystallisierter rauchender Schwefelsäure in eine Lösung von 20 g inakt. α-Amino-β-phenyl-propionsäure (S. 498) in 30 g konz. Schwefelsäure; man erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 1 l Wasser und neutralisiert mit Bleicarbonat (ERLENMEYER, LIPP, *A.* **219**, 209). — Prismen mit 1 H_2O. Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149). — $Ba(C_9H_{10}O_5NS)_2 + 4H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_2$.

3-Amino-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5.7), 3-Amino-5.7-disulfo-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_8NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. eines Monoalkalisalzes der 5.7-Disulfo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. XI, S. 418) mit 2 Tln. konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 240—280° unter Druck (SCHMID, *B.* **26**, 1120; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69740; *Frdl.* **3**, 507). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Löslich in wäßr. Alkalien mit gelbgrüner Fluorescenz. — Gibt beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 200—240° 3-Amino-7-sulfo-5-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 882).

[Formel: HO_3S, CO_2H, NH_2, HO_3S am Naphthalinring]

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Dicarbonsäure.

3-Amino-phthalsäure-sulfonsäure-(x), 3-Amino-x-sulfo-phthalsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S \cdot C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen der Lösung der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) in Soda mit Ammoniumdisulfitlösung und Erhitzen der erhaltenen Lösung mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure zum Sieden (WALTER, D. R. P. 109487; *C.* **1900** II, 408). — Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Benzol.

U. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren der 2-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 43).

5-[2.4-Dinitro-anilino]-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-[2.4-Dinitro-anilino]-3-sulfo-salicylsäure[1], **2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5)** $C_{13}H_9O_{10}N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der (nicht näher beschriebenen) 5-Amino-3-sulfo-salicylsäure mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; *C.* **1902** I, 792). — Orangegelbe Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Sodalösung. — Liefert beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen blauen Schwefelfarbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

3-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 3-Amino-salicylsäure-sulfonsäure-(5)[1], **3-Amino-5-sulfo-salicylsäure**[1]) $C_7H_7O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure (Bd. XI, S. 413) durch Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 60494, 63274; *Frdl.* **3**, 613, 617). — Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 747. — Liefert eine Diazoverbindung, die zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendbar ist; vgl. darüber BAYER & Co., D. R. P. 60440, 60494, 60500, 62132, 63274; *Frdl.* **3**, 608, 610, 613, 617; Höchster Farbw., D. R. P. 158148; *C.* **1905** I, 706.

3-[2.4-Dinitro-anilino]-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 3-[2.4-Dinitro-anilino]-5-sulfo-salicylsäure[1], **2'.4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5)** $C_{13}H_9O_{10}N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-5-sulfo-salicylsäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; *C.* **1902** I, 792). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Sodalösung. — Gibt mit Schwefel und Schwefelalkalien einen dunkelgrünen Schwefelfarbstoff.

3-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x), 3-Amino-x-sulfo-salicylsäure[1]) $C_7H_7O_6NS$ = $HO_3S\cdot C_6H_2(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 114) beim Kochen mit Natriumdisulfit (TURNER, D. R. P. 123115; *C.* **1901** II, 716). — Braungelbes Pulver, leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Chromsäure eine gelbbraune Färbung. Die Diazoverbindung ist leicht löslich in Wasser.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) von Turner, 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure von Turner $C_7H_7O_6NS$ = $HO_3S\cdot C_6H_2(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) beim Kochen mit Natriumdisulfit (TURNER, D. R. P. 123115; *C.* **1901** II, 716; vgl. indessen LEPETIT, LEVI, *G.* **41** I [1911], 681, 682). — Graues Pulver. Mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien (T.). — Gibt mit Chromsäure eine rotbraune Färbung. Die Diazoverbindung ist nur schwer löslich in Wasser (T.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) von Mandt, 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure von Mandt $C_7H_7O_6NS = HO_3S\cdot C_6H_2(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-salicylsäure (S. 579) mit rauchender Schwefelsäure (MANDT, *B.* **10**, 1702). — Nadeln mit 3 H_2O. — $Ca(C_7H_6O_6NS)_2 + 5H_2O$. Warzen.

2. ***Aminoderivat einer Sulfonsäure der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 134).

4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(x), 4-Amino-x-sulfo-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_9O_6NS = HO_3S\cdot C_6H_2(NH_2)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester (S. 589) und rauchender Schwefelsäure (JACOB, *C.* **1900** II, 878). — Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. F: 208—209° (Zers.). — $NaC_8H_8O_6NS + 1H_2O$. Prismen. Löslich in 30 Tln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu(C_8H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. — $Ca(C_8H_8O_6NS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser und 90%igem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $Ba(C_8H_8O_6NS)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn(C_8H_8O_6NS)_2 + H_2O$. Nädelchen. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. Aminoderivate einer Sulfonsäure der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

α-Amino-β-[3(?)-sulfo-4-oxy-phenyl]-propionsäure, Tyrosin-sulfonsäure-(3?) $C_9H_{11}O_6NS = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. l-Tyrosin (S. 605) mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (STAEDELER, *A.* **116**, 91). — Stärkemehlartiges Pulver; enthält Krystallwasser und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die wasserfreie Verbindung. Scheidet sich aus einer heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung beim Erkalten in wasserfreien krystallinischen Krusten ab, die sich äußerst schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Aus der Lösung der wasserhaltigen Säure wird durch konz. Salzsäure die wasserfreie Säure in Prismen oder Tafeln ausgeschieden. Die wäßr. Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind sämtlich amorph und meist leicht löslich in Wasser. — $NH_4C_9H_{10}O_6NS + H_2O$. — $Ca(C_9H_{10}O_6NS)_2 + 5H_2O$. — $Ba(C_9H_{10}O_6NS)_2 + 4H_2O$. Gummiähnliche Masse.

α-Methylamino-β-[3(?)-sulfo-4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Methyl-tyrosin-sulfonsäure-(3?), Ratanhinsulfonsäure $C_{10}H_{13}O_6NS = HO_3S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. N-Methyl-l-tyrosin (Ratanhin, S. 612) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (RUGE, *J. pr.* [1] **96**, 112; *J.* **1862**, 495). — Quadratische Tafeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{12}O_6NS)_2 + 5H_2O$. Amorph. — $BaC_{10}H_{11}O_6NS + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_3$.

3-Amino-5-oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7), 3-Amino-7-sulfo-5-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-Amino-5.7-disulfo-naphthoesäure-(2) (S. 880) mit 2 Tln. Ätznatron auf 200—240° (SCHMID, *B.* **26**, 1121; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69740; *Frdl.* **3**, 507). — Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (SCH.; G. f. ch. I.). Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit dunkelgrüner Fluorescenz (G. f. ch. I.). — Läßt sich diazotieren (SCH.; G. f. ch. I.); die Diazoverbindung gibt beim Verkochen mit verd. Schwefelsäure 7-Sulfo-3.5-dioxy-naphthoesäure-(2) (Bd. XI, S. 419) (SCH.).

[Formel: HO_3S, CO_2H, NH_2, HO]

V. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure.

6-Amino-benzoylameisensäure-sulfonsäure-(3), 6-Amino-3-sulfo-phenylglyoxylsäure, Isatinsäure-sulfonsäure-(5)[1], 5-Sulfo-isatinsäure[1]) $C_8H_7O_6NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* **34**, 1860. — *B.* Man oxydiert Indigo-

[Formel: $CO\cdot CO_2H$, H_2N, SO_3H]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Isatinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 648.

disulfonsäure-(5.5′) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Isatin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3381) und erwärmt diese mit überschüssigem Alkali (G. SCHLIEPER, A. SCHLIEPER, *A.* **120**, 12). — Die Salze sind hellcitronengelb gefärbt; sie werden nicht durch Essigsäure zerlegt; Mineralsäuren bewirken sofortige Umwandlung in Isatin-sulfonsäure-(5) (G. SCH., A. SCH.). — $K_2C_8H_5O_6NS + H_2O$. Wachsgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.). — $Ag_2C_8H_5O_6NS + 1^1/_2 H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.). — $BaC_8H_5O_6NS + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (G. SCH., A. SCH.). — $PbC_8H_5O_6NS + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.).

W. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Sulfinsäuren.

4′.4″-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4)-sulfonsäure-(6) $C_{24}H_{28}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6) (S. 776) in verd. Schwefelsäure und sättigt die Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd in der Kälte unter Zugabe von Kupferpulver (BAYER & Co., D. R. P. 97106; *Frdl.* **5**, 200; *C.* **1898** II, 567). — Gibt bei der Oxydation mit Braunstein in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung bei 50° 4′.4″-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6) (S. 857). — Natriumsalz. Farblose Blättchen (aus Alkohol).

CH_3; $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-CH-C_6H_2\cdot SO_2H$; SO_3H; $N(CH_3)_2$

2-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{27}H_{28}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Amino-2-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(5) (S. 778) in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung und leitet schweflige Säure unter Zusatz von Kupferpulver oder von Cuprosulfit bei ca. 0° in die Diazoniumsalzlösung (BAYER & Co., D. R. P. 97286, 100702; *Frdl.* **5**, 44, 203; *C.* **1898** II, 567; **1899** I, 765). — Farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten; leicht löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 100702). — Geht beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung in die entsprechende — nicht näher beschriebene — Disulfonsäure über, die bei der Oxydation mit Bleidioxyd den Farbstoff „Neupatentblau“ (vgl. *Schultz, Tab.* No. 563) liefert (B. & Co., D. R. P. 97286). — Dinatriumsalz. Blättchen (aus heißem Alkohol) (B. & Co., D. R. P. 100702).

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$; $HO_2S\cdot$; $\cdot SO_3H$

2-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{27}H_{28}O_8N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Amino-2-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) (S. 799) in schwefelsaurer Lösung und behandelt die Diazoniumsalzlösung mit schwefliger Säure und Kupferpulver bei 0° (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* **5**, 203; *C.* **1898** II, 567). — Farblose Krystalle. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung die entsprechende Trisulfonsäure, die sich durch Oxydation mit Bleidioxyd in einen grünblauen Säurefarbstoff überführen läßt.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$; $HO_2S\cdot$; $\cdot SO_3H$; SO_3H

Register für den vierzehnten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

[1]) Aminonaphtholdisulfonsäure K 839. — Aminonaphtholdisulfonsäure H 840. — Aminonaphtholdisulfonsäure L 843. — Aminonaphtholdisulfonsäure B 844.
[2]) Aminonaphtholsulfonsäure M 823. — Aminonaphtholsulfonsäure J 823. — γ-Aminonaphtholsulfonsäure, Aminonaphtholsulfonsäure G 828. — Aminonaphtholsulfonsäure H 832. — Aminonaphtholsulfonsäure S 835. — Aminonaphtholsulfonsäure B 848. — Aminonaphtholsulfonsäure R 849.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- *siehe auch* ***Di-***

Bis- siehe auch *Di-*

C.

D.

Di- *siehe auch* *Bis-*

Di- siehe auch *Bis-*

Di- *siehe auch* *Bis-*

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- siehe auch *Bis-*

Di- *siehe auch* *Bis-*

E.

F.

Di- siehe auch *Bis-*

[1]) β-Naphthylamin-γ-disulfonsäure, β-Naphthylamindisulfonsäure G, Amido-G-Säure 784. — β-Naphthylamindisulfonsäure C 786. — α-Naphthylamindisulfonsäure S, α-Naphthylamin-δ-disulfonsäure 787. — DAHLsche α-Naphthylamindisulfonsäure III 788. — α-Naphthylamin-ε-disulfonsäure 789. — DAHLsche α-Naphthylamindisulfonsäure II 790. — β-Naphthylamin-δ-disulfonsäure 791. — α-Naphthylamindisulfonsäure B 791. — β-Naphthylamin-α-disulfonsäure, β-Naphthylamindisulfonsäure R, Amido-R-Säure 792.

[2]) TOBIASsche Säure 738. — Naphthionsäure 739. — α-Naphthylaminsulfonsäure L, LAURENTsche Säure 744. — β-Naphthylamin-γ-monosulfonsäure, DAHLsche β-Naphthylaminmonosulfonsäure III 748. — β-Naphthylamin-α-monosulfonsäure, DAHLsche β-Naphthylaminmonosulfonsäure I 750. — α-Naphthylaminmonosulfonsäure S, SCHÖLLKOPFsche α-Naphthylaminmonosulfonsäure 752. — α-Naphthylamin-λ-monosulfonsäure 757. — CLEVEsche Naphthylaminmonosulfonsäure γ 757. — CLEVEsche Naphthylaminmonosulfonsäure β, α-Naphthylamin-μ-monosulfonsäure 758. — BRÖNNERsche Säure (DAHLsche β-Naphthylaminsulfonsäure II) 760. — β-Naphthylaminsulfonsäure F, β-Naphthylamin-δ-monosulfonsäure 763. — CLEVEsche Naphthylaminmonosulfonsäure ϑ 765.

O.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 846 Zeile 25 v. u. streiche: „Reduziert FEHLINGsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur."

„ 846 „ 24 v. u. streiche: „Liefert mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon".

Zu Band II.

Seite 212 Zeile 16 v. u. statt: „843" lies: „**343**".

„ 269 „ 22—23 v. o. streiche: „Beryllium-acetat-butyrat $OBe_4(C_2H_3O_2)_2(C_4H_7O_2)_4$ (TANATAR, KUROWSKI, Ж. **39**, 939; *C.* **1908** I, 102). —"

„ 290 „ 18 v. o. nach: „**134**, 772). —" schalte ein: „Beryllium-acetat-isobutyrat $OBe_4(C_2H_3O_2)_2(C_4H_7O_2)_4$. Kp: 351°; leicht löslich in Äther und Benzol (TANATAR, KUROWSKI, Ж. **39**, 939; *C.* **1908** I, 102; vgl. T., Ж. **36**, 83). —"

„ 464 „ 31 v. u. schalte ein: „Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Azelainsäure (EDMED, *Soc.* **73**, **631**)."

„ 469 „ 5—4 v. u. streiche die Angabe: „Chromsäure gibt dieselben Oxydationsprodukte (EDMED)."

„ 582 „ 11 v. u. statt: „Malonsäuremonoamidoxim" lies: „Malonsäure-amid-hydroxylamid (vgl. PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1564)".

„ 590 „ 7 v. u. statt: „des Malonhydroxamsäureoxims" lies: „der Malondihydroxamsäure".

„ 590 „ 4—3 v. u. streiche den Satz: „Durch Einwirkung . . . . . . SCHIFF, *A.* **321**, 361)."

„ 590 zwischen Zeile 6 und 5 v. u. schalte ein: „**Malonsäure-amid-hydroxylamid** $C_3H_6O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1564. — *B.* Aus Malonamidsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda oder Ammoniak (SCHIFF, *A.* **321**, 361). — Verhalten beim Titrieren gegen Phenolphthalein: SCH. — $CuC_3H_4O_3N_2$. Charakteristischer grüner Niederschlag (SCH.)."

„ 591 Zeile 2 v. o. statt: „$CuC_3H_4O_3N_2$. Grüner Niederschlag (M.; SCH.)." lies: „$Cu(C_3H_5O_3N_2)_2$ (M.)."

„ 591 „ 24—23 v. u. statt: „**Malonsäure-mono-oxyamidoxim** . . . . *A.* **321**, **363**. —" lies: „**Malondihydroxamsäure** $C_3H_6O_4N_2 = HO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen."

„ 591 „ 11 v. u. streiche: „$= [HO\cdot Cu\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot OH):N\cdot O]_2Cu$".

„ 642 „ 24 v. o. statt: „4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) $C_6H_5\cdot N\langle{N:CH \atop CO\cdot CH\cdot CH_3}$" lies: „**4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(3)** $C_6H_5\cdot N\langle{NH\cdot CO \atop CH:C\cdot CH_3}$".

„ 642 „ 27 v. o. nach: „*B.* **33**, 494" schalte ein: „; vgl. STOLZ, *B.* **38**, 3274; FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 304".

Zu Band III.

Seite 71 Zeile 28 v. o. statt: „DACCOMO" lies: „PELLIZZARI, CUNEO".
„ 244 „ 4—3 v. u. streiche die Angabe: „, für die zweite Stufe k_2: $3,3 \times 10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 624, 635)".
„ 612 „ 22 v. u.: statt: „*Ch. I.* **26**" lies: „*Ch. Z.* **26**".

Zu Band IV.

Seite 200 zwischen Zeile 4 und 5 v. o. schalte ein: „**N-n-Undecyl-harnstoff** $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem prim. n-Undecylamin in Alkohol und Kaliumcyanat in Wasser (JEFFREYS, *Am.* **22**, 34). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°."
„ 331 Zeile 4 v. u. statt: „$C_{12}H_{15}O_3N_2$" lies: „$C_{12}H_{14}O_3N_2$".

Zu Band V.

Seite 352 Zeile 12 v. o. nach: „Schwefelammonium" füge hinzu: „und etwas Wasser".
„ 361 „ 14 v. u. statt: „*A.* **146**, 10" lies: „*A.* **148**, 10".
„ 492 „ 9 v. o. vor: „206° (korr.)" füge ein: „Kp:".

Zu Band VI.

Seite 287 Zeile 16 v. u. streiche: „$+ 1^1/_2 H_2O$".
„ 314 „ 26 v. o. statt: „Glykolsäure" lies: „Glyoxylsäure".
„ 350 „ 5 v. o. statt: „D_{25}^{25}: 1,0477" lies: „D_{25}^{25}: 1,0447".
„ 584 „ 10 v. o. statt: „SENDERENS" lies: „MAILHE".
„ 771 „ 28 v. o. statt: „3.4-Dioxy-benzophenon" lies: „3.4-Dimethoxy-acetophenon".
„ 798 „ 21—18 v. u. der Passus: „Beim Erhitzen . . . . **17**, 2615)." gehört hinter die Überschrift des ihm folgenden Absatzes: „Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure."
„ 816 „ 15 v. o. statt: „Eurisol" lies: „Euresol".
„ 816 „ 16 v. o. statt: „FRÄNKEL, . . . S. 778" lies: „*P. C. H.* **39**, 508".
„ 926 „ 31 v. o. statt: „Kp_{20}: 56°" lies: „Kp_{20}: 156°".
„ 992 „ 27 v. u. statt: „Diphenyl" lies: „4.4'-Dioxy-diphenyl".
„ 1078 „ 26 v. u. statt: „1 Tl. Brom" lies: „10 Tle. Brom".
„ 1079 „ 12 u. 17 v. o. statt: „$C_6H_2O_3Br_4$" lies: „$C_6H_2O_2Br_4$".
„ 1091 zwischen Zeile 18 und 19 v. u. schalte ein den Artikel **Tris-[2.4-dimethoxy-phenyl]-sulfoniumchlorid** von Seite 1092 Zeile 18—23 v. o.
„ 1275 Spalte 3 Zeile 7 v. u. statt: „$C_6H_2O_3Br_4$" lies: „$C_6H_2O_2Br_4$".

Zu Band VII.

Seite 79 Zeile 14 v. o. statt: „*B.* **28**, 1960" lies: „*A.* **277**, 124".
„ 117 „ 24 v. u. }
„ 118 „ 23, 32, 40 v. o. } statt: „*R. A. L.* [4] **2**," lies: „*R. A. L.* [4] **2** I,".
„ 122 „ 29 v. u. }
„ 231 „ 22 und 23 v. o. statt: „**-isovaleriansäure**" lies: „**-n-valeriansäure**", statt: „$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$" lies: „$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$" und statt: „-isovaleriansäure" lies: „-n-valeriansäure".
„ 273 „ 2 v. u. nach: „Schwefelammonium" füge hinzu: „und etwas Wasser".
„ 357 zwischen Zeile 30 und 31 v. o. schalte ein:
„**Zimtaldehyd-semicarbazon, 1-Cinnamal-semicarbazid** $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 230). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 215—216°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther."
„ 365 „ 26 v. o. statt: „Diphenylketon" lies: „Diphenylketen".
„ 379 „ 27 v. o. statt: „Kp: 176—178°" lies: „Kp_{40}: 176—178°".
„ 393 „ 14 v. u. statt: „Äther" lies: „Alkohol".
„ 428 „ 18 v. u. statt: „**x.x**" lies: „**x.x**'".

Seite 428 Zeile 17—16 v. u. statt: „3'-Brom-4-amino-x.x-dinitro-benzophenon" lies: „3'-Brom-x.x'-dinitro-4-amino-benzophenon".
„ 442 „ 3 v. u. statt: „Syst. No. 3036" lies: „Syst. No. 1877".
„ 614 „ 23 v. o. statt: „*B.* **23**, 2794" lies: „*B.* **18**, 467".
„ 631 „ 11 v. o. statt: „Benzylphenylhydrazin" lies: „Benzoylphenylhydrazin".
„ 635 „ 6 v. u. statt: „in alkoholisch-essigsaurer Lösung" lies: „in Alkohol-Essigester".
„ 651 „ 31 v. o. statt: „-sulfonsäure-(5)" lies: „-sulfonsäure-(4)".
„ 668 „ 15 v. o. statt: „3 Mol.-Gew." lies: „$1^1/_2$ Mol.-Gew."
„ 945 Spalte 1, Zeile 5 v. u. statt: „430" lies: „225".
„ 953 Zeile 7 und 6 v. u. sind zu streichen.

Zu Band VIII.

Seite 275 Zeile 26 v. o. statt: „cumaron" lies: „cumaran".
„ 309 „ 26 v. o. streiche: „mit Anilin zu der entsprechenden Anilinoverbindung (MY., *B.* **18**, 472)".
„ 344 „ 3—5 v. o. sind zu streichen.
„ 391 „ 28 v. o. statt: „Natrium und" lies: „Natriumamalgam und Eisessig in".
„ 504 „ 14 v. o. statt: „Syst. No. 2065" lies: „Syst. No. 2005".

Zu Band IX.

Seite 192 Zeile 10 v. u. statt: „178" lies: „126".
„ 389 „ 30 v. o. statt: „*B.* **18**, 290" lies: „*R.* **18**, 290".
„ 792 „ 30 v. o. statt: „4 g" lies: „4 kg".
„ 879 „ 26 v. o. statt: „20,5°" lies: „205°".

Zu Band X.

Seite 349 Anm. 1 statt: „*B.* **44**, 1620" lies: „*B.* **44**, 1860".
„ 981 Zeile 4 v. u. statt: „Syst. No. 2049" lies: „Syst. No. 2055".
„ 989 „ 7—5 v. u. sind zu streichen.

Zu Band XI.

Seite 155 Textzeile 2 v. u. zwischen: „KOPF," und: „*Frdl.*" schalte ein: „D. R. P. 40571;".
„ 212 Anm. 1 } statt: „*Helv. chim. Acta* **7**" lies: „*Helv. chim. Acta* **6**".
„ 213 „ 1 }
„ 289 Zeile 10 v. u. statt: „D. R. P. 44079" lies: „D. R. P. 44070".

Zu Band XII.

Seite 144 Zeile 7 und 8 v. o. statt: „ein Gemisch von Dimethylanilin-m- und p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58)" lies: „Dimethylanilin-p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, 58)".
„ 403 zwischen Zeile 22 und 23 v. o. schalte ein:
„N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, a-Phenyl-monothioallophansäure-[2-methoxy-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff und Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 343). — F: 154—155°."
„ 421 Zeile 16—17 v. o. statt: „Persulfocyansäure (Syst. No. 4560)" lies: „Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)".
„ 424 „ 6 v. u. statt: „Persulfocyansäure (Syst. No. 4560)" lies: „Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)".
„ 845 „ 18 v. o. statt: „(K.)" lies: „(R.)".
„ 1093 „ 14 v. o. statt: „$[\alpha]_D^6$: —39,72°" lies: „α_D^6: —39,72° (l = 1 dm)".
„ 1112 „ 22 v. u. statt: „190°" lies: „195°".
„ 1112 „ 19 v. u. statt: „222°" lies: „220°".

Zu Band XIII.

Seite 105 Zeile 21 v. o. statt: „180°" lies: „etwa 130°".
„ 338 „ 1 v. u. hinter: „durch Erwärmen" schalte ein: „mit Salzsäure und".
„ 435 „ 5 v. u. statt: „-sulfonsäure-(?)" lies: „-sulfonsäure-(2)".
„ 448 „ 11 v. u. statt: „Benzin" lies: „Benzol".
„ 449 „ 24 und 25 v. o. statt: „Benzin" lies: „Benzol".
„ 525 „ 26 v. u. statt: „*Soc.* **19**" lies: „*Soc.* **91**".
„ 665 „ 6 v. u. statt: „*B.* **19**, 248" lies: „*B.* **19**, 2483".
„ 699 „ 30 v. o. statt: „Höchster Farbw." lies: „BAYER & Co."
„ 699 „ 32 v. o. statt: „Hö. F." lies: „BAY. & Co."
„ 885 Spalte 2, Zeile 16 v. u. statt: „— isopropylphenylphenylen=" lies: „— isopropylbenzylphenylen=".

Zu Band XIV.

Seite 39 Zeile 5 v. u. nach: „170°" füge hinzu: „und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda".
„ 66 zwischen Zeile 9 und 8 v. u. schalte ein:
„**α-Benzamidino-isobutyrophenon, N-[α.α-Dimethyl-phenacyl]-benzamidin** $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobutyrophenon und Benzamidin in siedendem Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol und Benzol."
„ 219 Zeile 1 v. o. nach: „550)." schalte ein: „1.4.5.8-Tetra-p-toluidino-anthrachinon entsteht auch beim Erhitzen von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 172464; *Frdl.* **8**, 316)."